सामान्य रसायन-शास्त्र

[अकार्बनिक]

[A Treatise on Inorganic Chemistry]

[भारतीय विश्वविद्यालयों के बी० एस-सी० विद्यार्थियों के लिये]

डा० सत्यप्रकाश, डी० एस-सी०

प्रयाग विश्वविद्यालय

भूमिका

कई वर्ष हुए, बिड़ला एडुकेशन ट्रस्ट, पिलानी की ओर से एक आयोजना विश्वविद्यालयों की पाठ्य-पुस्तकों के संबन्ध में बनी, और उस आयोजना के अनुसार भारतीय विश्वविद्यालयों की बी० एस-सी० कक्षाओं के उपयोग का रसायन-शास्त्र लिखने का कार्य मुझे मिला। यह प्रसन्नता की बात है कि सामान्य रसायन शास्त्र का उक्त ग्रन्थ अब प्रकाशित हो रहा है, जिसके लिए मैं प्रकाशकों का आभारी हूँ।

राष्ट्रीय स्वतंत्रता प्राप्त होते ही यह स्वाभाविक था कि हमारा ध्यान राष्ट्रीय भाषा को उच्चतम शिक्षा का माध्यम बनाने की ओर आकर्षित होता। हमारे देश के कई विश्वविद्यालय अब विज्ञान विषयों का शिक्षण हिन्दी भाषा में आरम्भ करेंगे। यदि इस ग्रन्थ से इस कार्य में सहायता मिल सके, तो लेखक और प्रकाशक दोनों को संतोष होगा।

यह रसायन शास्त्र अकार्बनिक रसायन से संबन्ध रखता है। इससे अपने विषय में बी० एस-सी० (आनर्स) तक की आवश्यकताओं की पूर्ति हो सकेगी। हिन्दी में छोटी कक्षाओं के उपयोग की कुछ पुस्तकें अवश्य हैं। लेखक ने स्वयं हाई स्कूल और इण्टरमीडियेट कक्षाओं के लिये रसायन शास्त्र पर पुस्तकें लिखी हैं और उन पुस्तकों से परिचित विद्यार्थी अब इस ग्रन्थ द्वारा बी० एस-सी० कक्षा के उपयोग की सामग्री प्राप्त कर सकेंगे। रसायन शास्त्र का इतना बड़ा हिन्दी में यह पहला ग्रंथ है, और आशा की जाती है कि हमारे विश्वविद्यालयों के योग्य अध्यापक अन्य विषयों पर भी उचित साहित्य दे सकेंगे।

रसायन शास्त्र की पारिभाषिक शब्दावली के सम्बन्ध में अनेक प्रयास हुये हैं। सर स० राधाकृष्णन की अध्यक्षता में यूनिवर्सिटीज़ कमीशन ने अपनी रिपोर्ट में पारिभाषिक शब्द संबन्धी जिस नीति का निर्देश किया है, उसका अवलम्बन इस ग्रंथ में किया गया है, और भारतीय हिन्दी परिषद् प्रयाग के कोष की शब्दावली से सहायता ली गयी है। इस ग्रन्थ में जो पारिभाषिक शब्द प्रयुक्त हुए हैं, उनका उपयोग

लेखक ने अपनी इण्टरमीडियेट और हाई स्कूल की रसायन पुस्तकों में भी किया है, इसलिए विद्यार्थियों को असामञ्जस्य का कष्ट नहीं उठाना पड़ेगा। अंग्रेजी शब्दों के उच्चारण में इण्टरनेशनल वेब्स्टर डिक्शनरी के उच्चारण को आदर्श माना गया है, और नागरी अक्षरों में उस ध्वनि का निकटतम रूप व्यक्त करने का प्रयास किया गया है। यदि किसी अंग्रेजी शब्द के हिन्दी स्पेलिंग में संदेह हो तो इस कोष के उच्चारण की दृष्टि से स्पेलिंगों का स्थिरीकरण कर लेना चाहिए। यौगिकों के सूत्र और प्रतिक्रियाओं के समीकरण अंग्रेजी लिपि में व्यक्त किये गये हैं। सम्भवतः हमें कालान्तर में इस नीति का परित्याग कर देना पड़े, पर इस अंतरिम काल में इसका अवलम्बन ही श्रेयस्कर है। आशा है कि विद्यार्थी और शिक्षक वर्ग इस ग्रन्थ से उचित सहायता प्राप्त कर सकेंगे और हिन्दी माध्यम द्वारा विश्वविद्यालयों की उच्चतम शिक्षा का जो देश-व्यापी प्रयास है, उसमें सब का हमें सहयोग प्राप्त होगा।

इस ग्रन्थ के प्रत्येक अध्याय के अन्त में परीक्षाओं के उपयोग के प्रश्न भी दे दिये गये हैं। यथाशक्य आवश्यक चित्र भी दिये हैं, जिनमें से अनेक चित्रों के तैयार करने में मुझे अपने अनुज श्री रविप्रकाश, एम० एस-सी०, से विशेष सहायता मिली है। आगे के संस्करणों में अनुभव के आधार पर सुधार भी किये जा सकेंगे। हिन्दी-भाषी प्रान्तों में सबसे अधिक विश्वविद्यालय हैं। प्रयाग, काशी, लखनऊ, अलीगढ़, आगरा, पटना, दिल्ली, उत्कल, बम्बई, सागर और राजपूताना के विश्वविद्यालय हिन्दी माध्यम द्वारा शिक्षण कार्य्य करने के लिए उत्सुक हैं, केवल उचित साहित्य का अभाव प्रगति में बाधक है। यह ग्रन्थ इस अभाव की पूर्ति का एक क्षुद्र प्रयास है।

सत्यप्रकाश

विषय सूची

से मूषा को पकड़ कर उल्टा करे, फिर सावधानी से जमीन पर इस तरह गिराए कि मूषा की नाल (tube) न टूटे। ऐसा करने पर वंग के समान आभा वाला सत्व नीचे गिरेगा। यह धातु जस्ता (zinc) है। खर्पर रसक का ही दूसरा नाम है।

रसों के अतिरिक्त गन्धक (sulphur), गेरू (red ochre), कसीस (green vitriol), कांक्षी (alum), ताल (orpiment), मनःशिला (realgar), अंजन और कामकुष्ठ ये आठ उप-रस हैं, जिनका व्यवहार पारे के रसायन में किया जाता है।

गन्धक तीन तरह का होता है— लाल (तोते की चोंच-सा), पीला और सफेद। कुछ लोग काले गन्धक का होना भी बताते हैं। गैरिक (गेरू) के दो भेद हैं—पाषाण गैरिक, स्वर्ण गैरिक। कसीस भी दो तरह का है— बालुक कासीस (हरा), पुष्पकासीस (कुछ पीला-सा)। कांक्षी, तुवरी या फिटकरी सूरत या सौराष्ट्र में प्राप्त होती थी। इसके एक दूसरे भेद को कटकी, या फुल्लिका कहते हैं, जो कुछ पीली होती है। एक फुल्ल-तुवरी होती है जो सफेद है। हरिताल या तालक (orpiment) दो तरह का होता है—पत्रारव्य (पत्ते सा) और पिंडसंज्ञक (गोलीनुमा)। मनःशिला लोहे के जंग (किट्ट), गुड़, गुग्गुल और घी के साथ कोष्ठि-यंत्र में गरम करने पर सत्व देता है। अंजन कई तरह के होते हैं—सौवीरांजन या सुरमा ((galena or lead sulphide), रसांजन, स्रोतांजन, पुष्पांजन, नीलांजन। सफेद सुरमा या स्रोतांजन सम्भवतः आइसलैण्ड स्पार है। रसांजन आजकल रसौत के नाम से प्रसिद्ध है। कामकुष्ठ क्या है, यह कहना कठिन है। यह हिमालय के पाद-शिखर में पाया जाता था। यह नवजात हाथी की विष्ठा है, ऐसा कुछ का विचार था। यह तीव्र विरेचक है।

उपरसों के अतिरिक्त कुछ अन्य साधारण रसों का भी वर्णन आता है।

कम्पिल्ल (ईंट के रंग का विरेचक), गौरीपाषाण (स्फटिक, शंख और हल्दी के रंगों का), नवसार या नौसादर (sal ammoniac) जिसे चूलिका लवण भी कहते हैं, कपर्द (वराटक या कौड़ी), अग्निजार (समुद्र नक्र के जरायु से निकला अज्ञात पदार्थ), गिरि सिन्दूर (rock vermillion), हिंगुल (cinnabar) जिसे दरद भी कहते हैं, मृद्दार शृंगक (गुजरात में और आबू पर्वत पर प्राप्त), और राजावर्त्त (lapis lazuli) ये साधारण रस हैं।

इसी ग्रंथ में रत्न या मणियों का उल्लेख भी है।

मणि ये हैं—वैक्रान्त, सूर्य्यकान्त (sun-stone), हीरक (diamond), मौक्तिक (pearl), चन्द्रकान्त (moon-stone), राजावर्त्त (lapis lazuli), गरुडोद्‌गार (emerald)। इनके अतिरिक्त पुष्पराग, महानील, पद्मराग, प्रवाल (coral), वैडूर्य्य और नील, ये मणि और हैं।

हीरे को वज्र भी कहते हैं। इसका विवरण इस प्रकार है कि इसमें ८ फलक और ६ कोण होते हैं, और इसमें से इन्द्र-धनुष के से रंग दीखते हैं। वज्र नर, नारी और नपुंसक-भेद से तीन प्रकार के बताए गए हैं, जिनके विस्तार की यहाँ आवश्यकता नहीं है।

रसरत्नसमुच्चय ग्रंथ के पाँचवें अध्याय में धातुओं का उल्लेख है। धातुओं का सामान्य नाम 'लोहा' है।

(क) शुद्ध-लोह अर्थात् शुद्ध धातु तीन हैं—सोना, चाँदी और लोहा।

(ख) पूती लोह (दुर्गन्ध देने वाले धातु) दो हैं—सीसा (नाग) और राँगा या वंग (lead and tin)।

(ग) मिश्र लोह (धातुओं का मिश्रण-alloy) तीन हैं—पीतल (brass), काँसा (ball-metal) और वर्तलोह।

सोना पाँच प्रकार का माना गया है—प्राकृतिक, सहज, वाह्नसंभूत, खान से निकला, रस-वेध से प्राप्त।

चाँदी तीन प्रकार की है—अर्थात् सहज, खान से निकली और कृत्रिम।

सीसे और सुहागे के संयोग से चाँदी शुद्ध होती है। किसी खपड़े पर चूने और राख का मिश्रण धरें, और फिर बराबर बराबर चाँदी और सीसा। फिर तब तक धमन (roast) करें जब तक सीसा सब खतम न हो जाय। ऐसा करने पर शुद्ध चाँदी रह जायगी।

ताँबा दो प्रकार का होता है; एक तो नैपाल का शुद्ध, और दूसरा खान से निकला, जिसे म्लेच्छ कहते हैं।

लोहा तीन प्रकार का होता है—मुण्ड (wrought iron), तीक्ष्ण और कान्त। मुण्ड के भी तीन भेद हैं—मृदु, कुण्ठ और कडार।

मृदु (soft iron) वह लोहा है जो आसानी से गलता है, और टूटता नहीं, और चिकना होता है। कुण्ठ लोहा वह है जो हथौड़े से पीटने पर कठिनता से बढ़ता है। जो हथौड़े से पीटने पर टूट जाय, उसे कडारक कहते हैं।

तीक्ष्ण लोहे (cast iron) के छः भेद हैं। इनमें एक प्रकार है और भंग होने पर पारे का-सा चमकता है, और झुकाने पर टूट जाता है। दूसरे प्रकार का लोहा कठिनता से टूटता है और तेज धारवाला है।

कान्तलोहा (magnetic iron) पाँच प्रकार का है—भ्रामक, चुम्बक, द्रावक और रोमकान्त। यह लोहा एक, दो, तीन, चार या पाँच अथवा अधिक मुखवाला होता है, और रंग भी किसी का पीला, किसी का काला या लाल होता है। जो कान्त-लोहा सभी प्रकार के लोहों को घुमा दे, उसे भ्रामक कहते हैं। जो लोहे का चुम्बन करे उसे चुम्बक, जो लोहे को खींचे उसे कर्षक, जो लोहे को एकदम गला दे उसे द्रावक, और जो टूटने पर रोम ऐसा स्फुटित हो जाय, उसे रोमकान्त कहते हैं।

लोहे के जंग को लोहकिट्ट (iron rust) कहते हैं।

वंग (tin) दो प्रकार का होता है—खुरक और मिश्रक।

इसमें से खुरक (white tin) उत्तम है। यह सफेद, मृदु, निःशब्द और स्निग्ध होता है, दूसरा मिश्रक (grey tin) श्यामशुभ्रक वर्ण का है।

सीसे के सम्बन्ध में ग्रंथकार का कथन है कि यह शीघ्र जलता है, बहुत भारी होता है, छेदन करने पर (fracture) काले उज्ज्वल रंग का होता है, यह दुर्गन्धयुक्त और बाहर से काले रंग का होता है।

पीतल दो प्रकार की होती है—रीतिका और काकतुण्डी। रीतिका वह है जो गरम करके खटाई (काँजी) में छोड़ी जाय तो ताम्र रंग की हो जाय; और ऐसा करने पर जो काली पड़ जाय, वह काकतुण्डी है।

आठ भाग ताँबा और दो भाग वंग (tin) साथ साथ गलाने से काँसा बनता है।

वर्त्तलोह पाँच धातुओं के मिश्रण से बनता है—काँसा, ताँबा, पीतल, लोहा और सीसा।

धातुओं और रसों के सम्बन्ध में अब तक हमने जो लिखा है, वह रसरत्न-

समुच्चय के आधार पर। पर इस ग्रंथ से पूर्व भी अनेक ग्रंथ थे, जिनमें लगभग इसी प्रकार के अनुभव दिए गए हैं। इस सम्बन्ध में नागार्जुन का 'रसरत्नाकर' नामक ग्रंथ भी बड़े महत्त्व का है। यह महायान सम्प्रदाय का एक तंत्रग्रंथ है। इस ग्रंथ में शालिवाहन, नागार्जुन, रत्नघोष और मांडव्य के बीच का संवाद दिया है और संवाद द्वारा रासायनिक विषय स्पष्ट किए गए हैं। महाराज नैपाल के पुस्तकालय में छठी शताब्दी की नकल की हुई एक तंत्र पुस्तक 'कुब्जिकामत' है। यह भी उस सम्प्रदाय का एक तंत्र-ग्रंथ है जो महायान का समकालीन है।

तंत्र-मंत्र के काल में रसायन-विद्या का विशेष प्रचार हुआ। इस विद्या में निपुण व्यक्तियों को मंत्रवज्राचार्य्य कहा जाता है। यह युग असंग और धर्मकीर्ति के समय के मध्य में चला। छठी शताब्दी से १२वीं शताब्दी तक तंत्र-सिद्धान्तों का विशेष प्रचार रहा। उदण्डपुर और विक्रमशिला के मठों के विध्वंस के बाद बौद्धों का इस देश में पतन हुआ, बौद्ध छिन्न-भिन्न हो गए। उनके तंत्र-ग्रंथ कालान्तर में हिन्दू-तंत्र-ग्रंथों में समाविष्ट भी कर लिए गए। मौलिक बौद्ध ग्रंथों के संवाद तारा, प्रज्ञापारमिता और बुद्ध के बीच में थे, और बाद के ग्रंथों में ये ही संवाद शिव और पार्वती के मुख से कहलाए जाने लगे।

माधव का रसार्णव पारद के सम्बन्ध में एक मुख्य ग्रंथ है। यह ग्रंथ १२वीं शताब्दी का है। माधव का एक ग्रंथ "रस-हृदय" भी है। रसरत्न-समुच्चय, जिसके उद्धरण हमने ऊपर दिए हैं, १३वीं या १४वीं शताब्दी की रचना है। इस पुस्तक में सोमदेव नामक ग्रंथकार का उल्लेख आता है। इसकी एक पुस्तक रसेन्द्रचूड़ामणि भी है। यह ग्रंथ रसरत्नसमुच्चय से बहुत मिलता-जुलता है। यह रचना १२-१३वीं शताब्दी की है। इस ग्रंथ में यह उल्लेख है कि नन्दिन् नामक कलाकार ने ऊर्ध्वपातन यंत्र (sublimation apparatus) और कोष्ठिकायंत्र (चित्र १) का निर्माण किया।

रसरत्नसमुच्चय ग्रंथ में २७ रसायनज्ञों का उल्लेख आता है।

आगम, चन्द्रसेन, लंकेश, विशारद, कपाली, मत्त, मांडव्य, भास्कर, शूरसेनक, रत्नकोष, शंभु, सात्विक, नरवाहन, इन्द्रद, गोमुख, कम्बलि, व्याडि, नागार्जुन, सुरानन्द, नागबोधि, यशोधन, खंड, कापालिक, ब्रह्मा,

गोविन्द, लमपक, और हरि। रसरत्नसमुच्चय के रचयिता वाग्भट्ट का पिता सिंहगुत भी प्रसिद्ध चिकित्सक था। ऊपर २७ व्यक्तियों के जो नाम दिए हैं, उनमें एक व्यक्ति यशोधन है। सम्भवतः इसका शुद्ध पाठ यशोधर हो। यशोधर का एक ग्रंथ रसप्रकाश-सुधाकर मिलता है। यह ग्रंथ रसरत्नसमुच्चय से मिलता-जुलता है। ऐसा प्रतीत होता है कि रसरत्नसमुच्चय कोई मौलिक ग्रंथ नहीं है। यह रसार्णव एवं सोमदेव और यशोधर के अन्य ग्रंथों का संग्रह-मात्र है।

यशोधर को ही जस्ता धातु बनाने की विधि का श्रेय देना चाहिए। इस विधि का उल्लेख हम ऊपर कर आए हैं। यशोधर ने अपने ग्रंथ "रसप्रकाश-सुधाकर" में साफ-साफ लिखा है कि उसने ये प्रयोग स्वयं अपने हाथ से किए, और अतः ये अनुभवसिद्ध हैं।

इसी समय का एक ग्रंथ रसकल्प है जो रुद्रयामल तंत्र का एक भाग है। इसमें गोविन्द, स्वच्छन्द भैरव आदि रसायनज्ञों के नामों का उल्लेख भी है; रसकल्प में पारे मारने की विधि, महारस, रस, उपरस, ८ प्रकार के गन्धक, अनेक प्रकार की फिटकरी (सौराष्ट्री), ३ प्रकार के कासीस (कासीस, पुष्पकासीस और हीरकासीस), २ प्रकार के गैरिक, सोना मारने का सिद्ध (नौसादर-चूलिकलवण, गन्धक, त्रिक्षारभस्म, और गोमूत्र के योग से), ताम्रसत्व, और रसकसत्व (जस्ता) आदि का उल्लेख है।

विष्णुदेव-विरचित एक और ग्रंथ रसराजलक्ष्मी है। इसमें इसने पूर्ववर्ती तंत्रों और रसायनज्ञों का उल्लेख किया है, और इस दृष्टि से इस ग्रंथ का ऐतिहासिक महत्त्व है।

विष्णुदेव ने निम्न आचार्यों और ग्रंथों के प्रति कृतज्ञता प्रकाशित की है—रसार्णव, काकचण्डीश्वर, नागार्जुन, व्याडि, स्वच्छन्द, दामोदर, वासुदेव, भगवद् गोविन्द, चरक, सुश्रुत, हारीत, वाग्भट्ट, आत्रेयादि। ये सब तेरहवीं शताब्दी तक के आचार्य हैं।

संवत् १५५७ आश्विन कृष्ण ५ सोमवार को मथनसिंह ने रसनक्षत्र-मालिका ग्रंथ पूर्ण किया। इस ग्रंथ में पहले पहल अफीम का उल्लेख आता है।

लगभग इसी समय का एक ग्रन्थ पार्वतीपुत्र नित्यनाथ-विरचित रस-रत्नाकर है। इस ग्रन्थ में शिव-रचित रसार्णव, रसमंगलदीपिका, नागार्जुन, चर्पटिसिद्धि, वाग्भट्ट और सुश्रुत का उल्लेख है।

नित्यनाथ के इस ग्रन्थ के अनन्तर रसेन्द्रचिन्तामणि का उल्लेख किया जा सकता है। इसके रचयिता कालनाथ के शिष्य ढुंढुकनाथ हैं। इस ग्रंथ में रसकर्पूर शब्द कैलोमल (calomel) के लिए प्रयुक्त हुआ है जिसका उल्लेख रसार्णव में भी है। इस ग्रंथ में रसार्णव, नागार्जुन, गोविन्द, नित्यनाथ, सिद्धलक्ष्मीश्वर, त्रिविक्रमभट्ट और चक्रपाणि का उल्लेख है। रसेन्द्रचिन्तामणि कब लिखा गया यह कहना कठिन है।

इसके बाद के एक ग्रंथ रससार में पारे पर की जाने वाली १८ प्रक्रियाओं का उल्लेख है। इसके रचयिता गोविन्दाचार्य हैं।

शाङ्र्गधर संग्रह के रचयिता शाङ्र्गधर का एक ग्रंथ "पद्धति" भी है जो संवत् १४२० वि० में रचा गया। शाङ्र्गधर संग्रह की आढमल्ल ने एक बृहद् टीका भी की।

राजमंजरी, चन्द्रिका आदि तंत्र ग्रंथ के आधार पर गोपालकृष्ण ने रसेन्द्रसारसंग्रह नामक एक ग्रंथ लिखा। इसमें अनेक खनिज रसायनों के बनाने की विधि दी हुई है। सिन्धु चिन्तामणि और इस ग्रंथ में बहुत स्थल समान हैं। इस ग्रंथ का टीकाकार रामसेन कवीन्द्रमणि मीर जाफर का राजवैद्य था। यह ग्रंथ बंगाल में बहुत प्रचलित है।

इसी समय का एक ग्रंथ रसेन्द्रकल्पद्रुम है। यह ग्रंथ रसार्णव, रसमंगल, रत्नाकर, रसामृत और रसरत्नसमुच्चय के आधार पर लिखा गया है। चौदहवीं शताब्दी का एक ग्रंथ धातुरत्नमाला भी है जिसका रचयिता देवदत्त गुजरात का रहनेवाला था।

अब हम आधुनिक काल में आते हैं। सोलहवीं शताब्दी में पुर्तगालवासी इस देश में आने लगे। इस समय "रसप्रदीप" नामक ग्रंथ की रचना हुई।

इन ग्रंथों में फिरंगरोग में चोपचीनी और रसकर्पूर का प्रयोग लिखा हुआ है। रस प्रदीप में शंखद्रावरस के बनाने की भी विधि दी है जो ऐसा खनिज-ऐसिड (mineral acid) है जिसमें शंख घुल जाता है, और धातुएँ भी जिसमें घुल जाती हैं। सम्भवतः यह नाइट्रिक या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड है।

माधव की रसकौमुदी और गोविन्ददास के रसरत्नप्रदीप और भैषज्यरत्नावली में भी इस खनिजाम्ल का विवरण आता है। इसे बनाने के लिए फिटकरी (स्फटिक), नौसार (नौसादर), सुवर्चिक (शोरा) या सौवर्चल, गन्धक, टंकण (सुहागा) आदि के मिश्रण को साथ साथ गरम करते हैं, और स्रवण

चित्र १—कोष्ठिका यंत्र (रसक से जस्ता निकालने का यंत्र)

चित्र २—डोला यंत्र

चित्र ३—स्वेदनी यंत्र

चित्र ४—ढेकी यंत्र

चित्र ५—वालुका यंत्र

चित्र ६—तिर्यक्पातन यंत्र

चित्र ७—विद्याधर यंत्र

चित्र ८—अधःपातना यंत्र

चित्र ६—धूप यंत्र
[स्वर्ण पत्र उड़ाने का यंत्र]

चित्र १०—पातना यंत्र

(distil) करके ऐसिड प्राप्त करते हैं। इस ऐसिड-मिश्रण का (शंखद्रावरस का) आविष्कार रस-प्रदीप के समय से (१६ वीं शताब्दी के आरम्भ से) ही हुआ। यह विशेष उल्लेखनीय है कि भावप्रकाश (जिसकी रचना रसप्रदीप के बाद की है) के रचयिता को शंखद्रावरस का ज्ञान नहीं था क्योंकि उसने कहीं इसका उल्लेख नहीं किया।

भावप्रकाश का रचयिता भावमिश्र है। यह आयुर्वेद का विस्तृत ग्रंथ है। इसमें चरक, सुश्रुत, वाग्भट्ट, हारीत, वृन्द और चक्रपाणि का उल्लेख है। इसमें रसप्रदीप, रसेन्द्र चिन्तामणि, शाङ्र्गधर आदि ग्रंथों के आधार पर धातु सम्बन्धी योगों का वर्णन है। फिरंग रोग के उपचार में चोपचीनी और कर्पूररस का प्रयोग इसने भी स्वीकार किया है। भावमिश्र अकबर के समय में हुआ था, और उसके ग्रंथ पर मुसलमानी प्रभाव भी स्पष्ट दीखता है।

१६ वीं शताब्दी के लगभग ही धातु-क्रिया या धातुमञ्जरी नामक एक उपयोगी ग्रंथ संग्रह हुआ। इसे रुद्रयामल-तंत्र के अन्तर्गत ही समझा जा सकता है। इसमें फिरंगों का और रूम (कुस्तुन्तुनिया) का उल्लेख है। अन्य ग्रंथों की अपेक्षा इस ग्रंथ में कुछ विशेष बातें हैं, अतः हम इनका उल्लेख कुछ विस्तार से करेंगे।

(१) राँगा, लोहा और ताँबा ये मुख्य धातु हैं।

(२) सभी धातुएँ चाँदी के साथ संयुक्त होकर उत्तम हो जाती हैं।

(३) सत्त्वजा धातु (जो त्रपु और ताँबा के संयोग से बनती है) मध्यम है। सीसा और त्रपु के संयोग से बनी धातु निकृष्ट है।

(४) शुल्व (ताँबा) और खर्पर (calamine, जस्ता) के संयोग से पीतल बनती है।

(५) वंग और ताँबे के संयोग से काँसा बनता है।

(६) खर्पर और पारे के संयोग से रसक बनता है। वैसे तो रसक और खर्पर दोनों ही एक पदार्थ के नाम हैं। पर यहाँ खर्पर का अर्थ जस्ता धातु से है, और पारे के मेल से जो रसक बना वह ज़िंक-एमलगम है।

(७) कोमलाग्नि में गरम करने से सीसा (नाग) सिन्दूर (red lead) में परिणत हो जाता है। इस ग्रंथ में पहली बार "दाह-जल" (जलानेवाला पानी) शब्द आया है जो गन्धक का तेजाब (sulphuric acid) है। ताँबा इसके योग से नीलाथोथा या तूतिया (तुत्थक) देता है।

रसायन बनाने के यंत्र—वाग्भट्ट के रसरत्नसमुच्चय के ९ वें अध्याय में रासायनिक यंत्रों का उल्लेख मिलता है।

१. दोला यंत्र (चित्र २)—हाँडी या मटकी को द्रव से आधा भरते हैं। मुंह पर एक दंड (rod) रख के उसके बीच से रसपोटली बाँधकर द्रव में लटकाते हैं। ऊपर से ढकने से मटकी बन्द कर देते हैं। द्रव को उबालकर स्वेदन करते हैं।

२. स्वेदनी यंत्र (चित्र ३)—उबलते पानी की हाँडी के मुंह पर कपड़ा बाँधते और उस पर पदार्थ को रखते और ऊपर से दूसरी हाँडी उलटकर रखते हैं। एक हाँडी पर दूसरी हाँडी उलटकर इस तरह रखते हैं कि एक का गला दूसरे के भीतर आ जाय। गले के जोड़ों पर भैंस के दूध, चूना, कच्ची खाँड और लोहे के ज़ंग का मिश्रण लेप देते हैं। यह यंत्र ऊर्ध्वपातन (sublimation) और स्रवण (distillation) दोनों का काम देता है।

४. अधःपातना यंत्र (चित्र ८)—यह यंत्र पातना यंत्र के समान है। ऊपर की हाँडी के पेंदे में पदार्थ लेप देते हैं, और कंडों से गरम करते हैं। नीचे वाली हाँडी में पानी रखते हैं। पदार्थ से निकली भापें नीचे वाले पानी में घुल जाती हैं।

५. ढेकी यंत्र (चित्र ४)—घड़े या हाँडी की गर्दन के नीचे एक छेद करके इसमें बाँस की नली लगाते हैं। नली का दूसरा सिरा काँसे के पात्र से जुड़ा रहता है। इस पात्र में पानी रहता है। काँसे का पात्र दो कटोरों से मिलकर बनता है। एक कटोरा दूसरे पर औंधा होता है। घड़े को भट्टी या चूल्हे पर गरम करते हैं।

६. वालुका यंत्र (Sand bath) (चित्र ५)—लम्बी गर्दन की काँच की कलसी (glass flask) में पारद योगवाले द्रव्य रखते हैं, और इस पर कपड़े के कई लपेट चढ़ाते हैं। फिर मिट्टी ऊपर से लेपकर धूप में सुखा लेते हैं। कलसी का तीन चौथाई भाग वालू में गाड़ देते हैं। [वालू मिट्टी के चौड़े घड़े में ली जाती है।] वालूवाले घड़े को भट्टी पर रखते हैं। घड़े के मुँह पर एक और हाँडी उलटकर रख देते हैं। तब तक गरम करते हैं, जब तक ऊपर पृष्ठ पर रक्खा हुआ तिनका जल न जाय।

७. लवण यंत्र—अगर ऊपर के यंत्र में वालू की जगह नमक भरा जाय तो इसे लवणयंत्र (salt bath) कहेंगे।

८. नालिका यंत्र—ऊपर के बालुकायंत्र में काँच की कलसी के स्थान में लोहनाल ली जाय और बालू की जगह नमक लिया जाय।

९. तिर्यक्पातनयंत्र (चित्र ६)—यह आजकल के भभके के समान है। एक घड़े के पेट में लम्बी नाल (tube) लगाते हैं, और इस नाल का दूसरा सिरा दूसरे घट की कुक्षी में जुड़ा होता है। जोड़ के स्थानों में मिट्टी लेप देते हैं। दोनों घड़ों के मुँह भी मिट्टी से बन्द कर देते हैं। पहले घड़े के नीचे आग जलाते हैं, और दूसरे पर पानी डालते रहते हैं जिससे ठंढा रहे।

१०. विद्याधर यंत्र (चित्र ७)—हिंगुल (cinnabar) से पारद निकालने के लिए इसका प्रयोग किया जाता है। एक हाँडी के ऊपर दूसरी हाँडी सीधी रखते हैं। ऊपर वाली हाँडी में पानी और नीचे वाली में हिंगुल रखते हैं। नीचे वाली हाँडी के नीचे आग जलाते हैं। पारा नीचे वाली से उड़कर ऊपर वाली ठंढी हाँडी के पेंदे में जमा हो जाता है।

११. मूषा (crucible)—निम्न पदार्थों की मूषा बनाने का उल्लेख है :—

पीली मिट्टी, शक्कर, दीमक के घरों की मिट्टी, या धान की तुषा जलने पर बची राख से मिली मिट्टी, कोयला और लीद और लोहे के ज़ंग के मिश्रण से मूषा बनाते हैं।

रसरत्नसमुच्चय के दशम अध्याय में मूषा और उसके प्रयोगों का विस्तृत वर्णन है।

प्रश्न

१. भारत में रसायन की परम्परा का संक्षिप्त इतिहास लिखिये।

२. आठ महारस कौन कौन हैं? निम्न पर सूक्ष्म टिप्पणियाँ दीजिये—रसक, अभ्रक, माक्षिक, टंकण, कसीस, कांक्षी, मयूरतुत्थ।

३. लोह कितने प्रकार का माना जाता था? लोह किट्ट क्या है?

४. कौन कौन संकर धातुयें प्राचीन समय में ज्ञात थीं? इस संबंध में पित्तल, कांसा, और वर्त्तलोह का वर्णन दीजिये।

५. शंखद्रावरस क्या है? इसे कैसे बनाते थे? विड किसे कहते हैं?

६ रसायन में प्रयुक्त होने वाले प्राचीन यंत्रों और प्रक्रियाओं का संक्षिप्त विवरण दीजिये। मूषायें कितने प्रकार की ज्ञात थीं?

अध्याय २

आधुनिक रसायन की पृष्ठभूमि

भारतवर्ष, चीन, अरब, और मिश्र देशों में रासायनिक प्रतिक्रियायों का उपयोग अति प्राचीन काल से होता रहा है। विद्वानों का आवागमन भी इन देशों में बराबर बना रहा, और यह कहना कठिन है, कि इन प्राचीन आविष्कारों में मौलिकता का श्रेय किस देश को दिया जाय। जिस प्रकार दर्शन, कला और साहित्य के क्षेत्रों में प्रत्येक देश ने दूसरे देश से कुछ न कुछ पाया, और इनकी कुछ अपनी ओर से अभिवृद्धि की, उसी प्रकार रसायन के क्षेत्र में भी हमारे देशवासियों ने बहुत-सी मौलिक खोजें कीं, और बहुत कुछ दूसरों से सीखा। रासायनिक प्रतिक्रियाओं का मानव सभ्यता में उस दिन से आरम्भ समझना चाहिए, जब से हमने आग जलाना सीखा। ऋग्वेद का पहला अक्षर "अग्नि" है। आग और वायु का ठीक ठीक रासायनिक सम्बन्ध तो लेव्वासिये (Lavoisier) ने हमें बताया, पर यह तो सभी का अति प्राचीन काल से अनुभव रहा है, कि पंखा झलने पर अथवा हवा धौंकने पर ही अग्नि प्रदीप्त होती है।

हमारे देश की परिचित धातुयें स्वर्ण, रजत, ताम्र, सीस, यशद, वंग, पारद, और लोहा (अयस्) रही हैं, जिन्हें हम आजकल प्राकृत भाषा में सोना, चाँदी, ताँबा, सीसा, जस्ता, टीन, पारा और लोहा कहते हैं। इनके कई धातु-संकर पीतल, काँसा आदि भी ज्ञात रहे हैं। अधातु तत्त्वों में से कोयला, हीरा, और गन्धक इनसे ही हमारा परिचय था, क्योंकि ये शुद्ध रूप में मिलते रहे हैं। हमारे देश में रसायनशास्त्र का उपयोग चार दृष्टियों से हुआ। (१) दार्शनिक या तात्त्विक दृष्टि से, जिसके आधार पर हमने तत्त्व, द्रव्य, अणु, परमाणु, संयोग, वियोग, आदि शब्दों का अभिप्राय समझा। पंचतत्त्व—पृथिवी, जल, अग्नि, वायु और आकाश की खोज का श्रेय हमारे देश को है। प्रत्येक पदार्थ जिसके आश्रित गुण रह सकें, उसे द्रव्य कहा गया, जिससे आगे और सूक्ष्म टुकड़े न हो सकें, उसे परमाणु कहा गया। वैशेषिक के आचार्य्य कणाद ने द्व्यणुक और त्रसरेणु (diatoms and triatoms) की कल्पना भी दी। (२) धातुओं के आविष्कार

के साथ धातुशास्त्र का जन्म हुआ। इस सम्बन्ध में पतञ्जलि का ग्रन्थ "लोह-शास्त्र" अति प्राचीन प्रसिद्ध है। लोह शब्द का प्रयोग समस्त धातुओं के अभिप्राय से किया गया है। धातुयें सिक्कों के लिये, आभूषणों के लिये एवं बर्तनों और अस्त्र-शस्त्रों के लिये काम आती थीं। लोहा, सीसा, तांबा आदि धातुओं को खानिजों में से प्राप्त करने की कला इस देश में परिपुष्ट की गयी। (३) ओषधियों की दृष्टि से आरोग्य प्राप्त करने के लिये अनेक भस्में तैयार की गयीं। हमारे देश के आयुर्वेद-ग्रन्थ (जिसमें चरक और सुश्रुत बहुत पुराने हैं) इन भस्मों को तैयार करने की विधियों से भरे पड़े हैं। (४) सभ्यता की दृष्टि से अन्य आवश्यक वस्तुओं को तैयार करने में रासायनिक विधियों का प्रयोग हुआ। जैसे दुर्ग, मकान, पुल आदि बनाने की कला में चूना, सीमेंट, पक्की ईंटों, और अनेक रंगों का आविष्कार हुआ। वस्त्रों की रंगाई के लिये प्राकृतिक रंग तैयार किये गये। सुरा का व्यापार बढ़ाया गया, अनेक विष भी तैयार किये गये और खेती में खाद का महत्त्व समझा गया।

आधुनिक रसायन का उद्भव—रसायन के आधुनिक युग का आरम्भ वैसे तो केवल तीन सौ वर्ष पुराना है। परन्तु हमारे देश के समान यूनान में डिमोक्रिटस (Democritus) ने ईसा से ४०० वर्ष पूर्व परमाणुवाद की नींव डाली, और अरस्तू (Aristotle) ने (३८४-३२२ वर्ष ई० से पू०) अपने चार तत्त्वों के आधार पर सभी द्रव्यों की मीमांसा करनी चाही। यह चार तत्त्व, अथवा पंच तत्त्व का सिद्धान्त लगभग २००० वर्षों तक अखण्डित चलता रहा। पृथ्वी-तत्त्व ठंढी अवस्था और शुष्कता का प्रतीक समझा गया; जल तत्त्व ठंढक और आर्द्रता का; वायु तत्त्व आर्द्रता और ताप का; एवं अग्नि तत्त्व शुष्कता और ताप का प्रतीक माना गया। प्लिनी के "प्राकृतिक-इतिहास" ग्रन्थ (सन् ७० ई०) में अनेक रासायनिक प्रक्रियाओं और सोडा, नमक, फिटकरी, कसीस, तूतिया, आदि के समान पदार्थों का उल्लेख किया गया है।

हमारे देश में 'रसायन' शब्द में 'रस' शब्द का अर्थ पारा भी रहा है, और इसके अतिरिक्त अनेक रसों और उपरसों का भी इस शब्द से अभिप्राय रहा है। मिश्र देश वालों ने "कीमिया" शब्द (Chemia, chymeia) का प्रयोग आरम्भ किया, जिसके आधार पर 'कैमिस्ट्री' या 'ऐलकेमी' ये शब्द बने। इस शब्द का अर्थ 'पवित्र और दैवी कला है'। कीमियागरों का सारा

प्रयत्न सोना, चाँदी, बैंजनी रंग (एक प्रकार की मछली से) और रत्न या मणि बनाने की ओर था। इन कीमियागरों के ग्रन्थों में अनेक ऐसे योग दिये हुये हैं, जिनसे हीन धातुयें चाँदी या सेाने में परिणत की जाने की सम्भावना थी। इन कीमियागरों ने लगभग उन सभी रासायनिक यंत्रों का आविष्कार किया, जिनके परिष्कृत रूप आज तक प्रयोग में आते हैं। पर इनका सारा ध्येय सेाना बनाना ही था।

ग्रीक और मिश्र की रसायन की अपेक्षा अरबों की रसायन अधिक व्यवहार-परक थी। उन्होंने सलफ्यूरिक ऐसिंड (गन्धक का तेज़ाब), नाइट्रिक ऐसिड (शेारे का तेज़ाब), अम्लराज (aqua regia), चाँदी के नाइट्रेट, सुहागा, और पारे के क्लोराइडों का आविष्कार किया। अरब देश का सब से प्रसिद्ध रसायनज्ञ गीबर (Geber) था जिसका पूरा नाम अबू मूसा जाबिर इब्न हैयान था। यह सन् ७०२-७६६ के बीच में हुआ।

अरब वालों से रसायन शास्त्र का ज्ञान येारोप में पहुँचा। प्रारम्भिक काल में मैगनस (Magnus, सन् ११६३-१२८३), बेकन (Bacon, सन् १२५०), रेमंड लल्ली (Lully, सन् १२२४) आदि प्रसिद्ध कीमियागर यूरोप में हुये।

सोलहवीं शताब्दी के आरम्भ में बोहीमिया में धातुशास्त्र ने विशेष उन्नति की। खनिजों के परीक्षण पर विशेष काम हुआ। इससे विश्लेषण-रसायन की नींव पड़ी। इस सम्बन्ध में ऐग्रिकेाल (Agricole) का नाम विशेष उल्लेखनीय है जिसका जीवन काल १४९४-१५५५ था। इसके बाद पैरेसेल्सस (Paracelsus) ने रसायन शास्त्र की अपने रहस्यमय ढंग पर उन्नति की। इसके बाद ही लिबेवियस (Libavious) ने द्रव स्टैनिक क्लोराइड का आविष्कार किया और "एलकीमिया" (Alchymia) नाम का एक सुन्दर ग्रन्थ लिखा। इसका काल सेालहवीं शताब्दी के अन्त में है। इसी समय वान हेलमएट (van Helmont) नाम का एक व्यक्ति हुआ जिसके दिए हुए "गैस" शब्द का प्रयोग हम आज तक करते हैं। उसने कार्बन द्विऑक्साइड और अन्य गैसों पर विशेष काम किया। वेलेंटाइन (Basil Valentine) भी इसी समय का प्रसिद्ध रसायनज्ञ था। इसने अपने ग्रंथ में अनेक रसायनोपयोगी बातों का उल्लेख किया है। ग्लौबर (Glauber, १६०४-१६६८) का नाम ग्लौबर-लवण अर्थात् सोडियम सलफेट के साथ अमर हो गया है।

आधुनिक विज्ञान का जन्मदाता फ्रान्सिस बेकन (Francis Bacon) माना जाता है। इसने १६२० में "नोवम ऑर्गेनम" नामक एक ग्रंथ लिखा जिसमें वैज्ञानिक शैली द्वारा सत्य के उद्घाटन की विधि का प्रतिपादन किया। अब तक वैज्ञानिक जगत में अरस्तू के तत्त्ववाद की प्रतिष्ठा थी। बेकन ने इस पर ऐसा प्रहार किया कि फिर यह वाद अपना सिर न उठा सका। बेकन की शैली पर रॉबर्ट बॉयल (Robert Boyle) ने आधुनिक रसायन का जन्म दिया।

चित्र ११—रॉबर्ट बॉयल (१६२७-१६९१)

रॉबर्ट बॉयल (१६२७-१६९१) ने यह घोषणा की कि तत्त्व न तीन हैं, न चार, न पाँच। यह अधिक भी हो सकते हैं। उसने तत्त्व की परिभाषा दी। वे सभी पदार्थ तत्त्व हैं, जो विश्लेषण पर अपने से भिन्न सरल पदार्थ में परिणत नहीं किये जा सकते। बॉयल ने तत्त्व, मिश्रण और यौगिक के अन्तर को स्पष्ट

किया। बॉयल ने भौतिक विज्ञान में गैसों पर वह काम किया जिसके लिये वह अमर रहेगा।

आधुनिक ढंग पर रासायनिक अन्वेषण करने वाले प्रारंभिक व्यक्तियों में बॉयल के अतिरिक्त रॉबर्ट हूक (Hooke) और जान मेयो (Mayow) के नाम अमर रहेंगे। हूक (१६३५-१७०३) ने वायु-पम्प का आविष्कार किया और बॉयल के सहयोग से उसने परिश्रम करके यह सिद्ध किया कि हवा के बिना वस्तुएँ नहीं जल सकतीं। शोरे को भी वायु के समान माना गया। शोरे से बनी बारूद शून्य (हवा के अभाव) में भी जलती थी, ऐसा उन्होंने देखा। मेयो ने १६७४ में यह भी दिखाया कि हवा का केवल एक अंश ही ऐसा है जो वस्तुओं के जलने में साधक होता है। और यह अंश हवा में भी है, और शोरे में भी। ये लोग सत्यता के निकट पहुँच रहे थे, पर क्योंकि ये शुद्ध ऑक्सीजन बनाने में सफल नहीं हुये थे, अतः उन्हें 'फ्लोजिस्टन-वाद' का सहारा लेना पड़ा।

फ्लॉजिस्टन-युग—चीजें क्यों जलती हैं; इस संबंध में बेकर (Becher) ने फ्लॉजिस्टन सिद्धान्त दिया। पर इस सिद्धान्त के विशेष प्रचार का श्रेय स्टाल (Stahl) को है। स्टाल (१६६०-१७३४) अट्ठारहवीं शताब्दी के आरंभ का सबसे बड़ा रसायनज्ञ था। स्टाल का कहना था, कि प्रत्येक जल सकने वाली चीज़ में एक तत्व होता है जिसे फ्लॉजिस्टन (Phlogiston) कहा गया, और पदार्थ जलते हैं, तो यह फ्लॉजिस्टन मुक्त होकर बाहर निकल पड़ता है। सीसा धातु जलकर पीला चूर्ण (लिथार्ज) देती है। स्टाल के मतानुसार—

सीसा—फ्लॉजिस्टन = लिथार्ज

यह लिथार्ज गरम करने पर कुछ और फ्लोजिस्टन दे डालता है जिससे लाल रंग का पदार्थ मिलता है।

लिथार्ज—फ्लॉजिस्टन = "लाल सीसा"

यह फ्लॉजिस्टन-वाद काफ़ी दिनों तक प्रचलित रहा पर किसी ने उस समय तौल कर यह न देखा कि सीसा जलने पर हलका हो जाता है, या भारी।

इस फ्लॉजिस्टन युग में ही स्वेडेन में कार्ल विलहेल्म शीले (Scheele) का जन्म हुआ। शीले (१७४२-१७८६) ने क्लोरीन, हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड,

आर्सेनिक ऐसिड, लैक्टिक ऐसिड, ऑक्ज़ेलिक ऐसिड और अनेक पदार्थों की खोज की। इसने हाइड्रोजन सलफाइड, और आर्सीन गैसों की भी खोज की। शीले का समकालीन प्रीस्टले (Priestley) था जिसने गैसों की विस्तृत विवेचना की। इसने (१७३३-१८०४) न्यूमैटिक ट्रफ अर्थात् पानी या अन्य द्रव से भरे तसले का, जिसकी सहायता से गैसें इकट्ठी की जा सकती थीं, आविष्कार किया। इसने पहली बार शुद्धावस्था में ऑक्सीजन, नाइट्रिक ऑक्साइड, हाइड्रोजन क्लोराइड, गन्धक द्विऑक्साइड, सिलिकन क्लोराइड, अमोनिया और नाइट्रस ऑक्साइड गैसें बनायीं। इसने ऑक्सीजन की खोज की, यह रसायनशास्त्र की एक महत्त्वपूर्ण घटना है। पर प्रीस्टले अन्तिम समय तक फ्लॉजिस्टन-वादी बना रहा।

लगभग इसी समय जोसेफ ब्लैक (Black, १७२८-१७९९) ने कार्बन द्विऑक्साइड, खड़िया, चूना, मैगनीसिया, कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट आदि के संबंधों पर विशेष विवेचन किया। ब्लैक के इस कार्य ने रासायनिक संयोग और विभाजन की प्रतिक्रियाओं पर अच्छा प्रकाश डाला। इसी के कुछ समय के अनन्तर हेनरी कैवेण्डिश (Cavendish) ने पानी का विश्लेषण किया, और हाइड्रोजन गैस प्राप्त की।

रासायनिक युग में क्रान्ति—फ्रान्स की राज्यक्रान्ति के समय रासायनिक जगत् में भी क्रान्ति आरम्भ हुई। इस समय फ्रान्स में लैव्वासिये (Lavoisier) नाम का एक रसायनज्ञ हुआ, जिसने फ्लोजिस्टनवाद को समूल विध्वंस कर दिया। यद्यपि प्रीस्टले, और कैवेण्डिश के अनुसन्धानों के आधार पर ही फ्लॉजिस्टनवाद समाप्त हो जाना चाहिये था, पर ये लोग इस वाद में इतना विश्वास रखते थे, कि अपनी खोजों ही के महत्वों को स्वयं न समझ सके। लेव्वासिये ने स्पष्ट बताया कि वस्तुओं के जलने का अर्थ ऑक्सीजन से संयुक्त होना है। "फ्लॉजिस्टन-रहित वायु" जिसे कहते थे, उसे ऑक्सीजन नाम दिया गया। धातुओं के जलने पर जो वृद्धि होती है, उसके आधार पर कुछ मसखरे रसायनज्ञों ने यहाँ तक कल्पना की थी कि फ्लॉजिस्टन का भार 'ऋणात्मक' होता है, अतः जलते समय जब धातु में से यह निकल जाता है, तो धातु का भार बढ़ जाता है।

धातु—फ्लोजिस्टन (ऋणभार) = धातु के भार में वृद्धि।

यह सब कल्पनायें लेव्वासिये के सिद्धान्त के आधार पर व्यर्थ हो

गयीं। फल यह हुआ कि सन् १८०० तक फ्लोजिस्टनवाद पूर्णतः रासायनिक जगत् से विलीन हो गया।

द्रव्य का नित्यत्व—लेव्वासिये ने स्पष्ट शब्दों में यह कहा कि-"रासायनिक प्रतिक्रिया होते समय प्रतिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों के भारों का पूर्ण योग स्थिर रहता है।" अभिप्राय यह है कि द्रव्य का कभी नाश नहीं होता। इस सिद्धान्त के आधार पर प्रतिक्रियाओं को रासायनिक समीकरणों द्वारा व्यक्त करने की प्रथा प्रारंभ हुई। यदि ऐसा न होता, तो रसायनशास्त्र की वह उन्नति न हो पाती जो गत डेढ़ सौ वर्षों में हुई।

सन् १७६२ से सन् १८०८ के बीच के सोलह वर्षों में चार नये नियम स्थिर किये गये, जिन्होंने रसायनशास्त्र को परिपुष्ट किया।

१—सन् १७६६ में प्राउस्ट (Proust) ने *'स्थिर अनुपात का नियम'* प्रतिपादित किया। एक यौगिक चाहे किसी भी विधि से क्यों न तैयार किया गया हो, इसमें संयुक्त तत्त्वों का अनुपात सदा एक ही रहता है। चाहे सोडियम और क्लोरीन के योग से सोडियम क्लोराइड बनावें, चाहे कॉस्टिक सोडा और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से, सोडियम क्लोराइड में सोडियम और क्लोरीन का अनुपात २३ : ३५.५ ही रहेगा।

२—सन् १८०३ में जॉन डाल्टन (Dalton) ने *'गुणित अनुपात का नियम"* प्रतिपादित किया। यदि दो तत्त्व परस्पर संयुक्त होकर एक से अधिक यौगिक बनावें, और इन यौगिकों में यदि एक तत्त्व की मात्रा स्थिर रक्खी जाय, तो दूसरे तत्त्व की मात्रायें सरल गुणित अनुपात में होंगी।

नाइट्रोजन के पाँच ऑक्साइड इसका अच्छा समर्थन करते हैं। इन यौगिकों में नाइट्रोजन और ऑक्सीजन की प्रतिशत मात्रा निम्न प्रकार है।

	नाइट्रस ऑक्साइड	नाइट्रिक ऑक्साइड	नाइट्रस एनहाइड्राइड	नाइट्रोजन परौक्साइड	नाइट्रिक एनहाइड्राइड
नाइट्रोजन	६३.७	४६.७	३६.६	३०.५	२५.६
ऑक्सीजन	३६.३	५३.३	६३.१	६६.५	७४.१

पर यदि इन्हीं अंकों को इस हिसाब से व्यक्त किया जाय कि सब में नाइट्रोजन १०० हो, तो ऑक्सीजन की मात्रा क्रमशः निम्न होगी—

	५७	११४	१७१	२२८	२८५
अथवा	१	२	३	४	५

अतः १०० भाग नाइट्रोजन के साथ संयुक्त ऑक्सीजन इन यौगिकों में एक सीधे गुणित अनुपात १ : २ : ३ : ४ : ५ में है।

३—सन् १७९२-९४ में रिक्टर (Richter) ने *'तुल्य-अनुपात का नियम'* या *'व्युत्क्रम अनुपात का नियम'* प्रतिपादित किया। यदि क पदार्थ की $म_1$ मात्रा ख पदार्थ की $म_2$ मात्रा से संयुक्त होकर यौगिक क ख बनता है, और यदि क पदार्थ की $म_1$ मात्रा ग पदार्थ की $म_3$ मात्रा से संयुक्त होकर कग यौगिक बनाती है, तो खग यौगिक बनने के लिये ख की $म_2$ मात्रा और ग की $म_3$ मात्रा चाहिये, अर्थात् 'क' की अपेक्षा से ख और ग की मात्राओं की तुलना स्थापित की जा सकती है।

चित्र १२

२३ ग्राम सोडियम १ ग्राम हाइड्रोजन से संयुक्त होकर सोडियम हाइड्राइड बनाता है।

३५·५ ग्राम क्लोरीन १ ग्राम हाइड्रोजन से संयुक्त होकर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनाती है।

∴ २३ ग्राम सोडियम ३५·५ ग्राम क्लोरीन से संयुक्त होकर सोडियम क्लोराइड बनावेगा।

किसी तत्त्व का वह भार जो १ इकाई भार हाइड्रोजन से संयुक्त हो सके, अथवा जो १ इकाई भार हाइड्रोजन को निकाल सके, तत्त्व का तुल्यांक भार कहलाता है।

हाइड्रोजन सबसे हलका है, अतः इसे तुल्यांकभार निकालने में आदर्श माना जाता है।

८ भाग ऑक्सीजन भार की दृष्टि से एक भाग हाइड्रोजन के तुल्य है। और ३५·४६ भाग क्लोरीन भी एक भाग हाइड्रोजन के तुल्य है। अतः कभी कभी ८ भाग ऑक्सीजन अथवा ३५·४६ भाग क्लोरीन की अपेक्षा से भी तुल्यांक-भार निकालते हैं।

४—सन् १८०८ में गे-लूसाक (Gay Lussac) ने *'गैसीय आयतनों का नियम'* प्रतिपादित किया। यदि कई गैसों के बीच में रसायनिक प्रति-

क्रिया हो तो प्रतिक्रिया करने वाली गैसों के आयतनों और प्रतिक्रिया के परिणाम-स्वरूप बनी गैसों के आयतनों में सीधा अनुपात होता है।

१ आयतन ऑक्सीजन २ आयतन हाइड्रोजन के साथ २ आयतन पानी की भाप देता है।

१ आयतन क्लोरीन १ आयतन हाइड्रोजन के साथ २ आयतन हाइड्रोजन क्लोराइड गैस देता है।

१ आयतन नाइट्रोजन ३ आयतन हाइड्रोजन के साथ २ आयतन अमोनिया गैस देता है।

कणाद का परमाणुवाद—जैसा कहा जा चुका है, परमाणु की सबसे पहली कल्पना कणाद मुनि के वैशेषिक-दर्शन में आरंभ हुई। वैशेषिक-दर्शन में पृथिवी, आप, तेज, वायु, आकाश, काल, दिग् (space), मन और आत्मा ये नौ द्रव्य माने गये हैं। इनमें से पहले ५ का संबंध रसायन से है। इन पहले पांचों में रूप, रस, गन्ध, स्पर्श, और शब्द के अतिरिक्त संख्या (number), परिमाण (dimension and measures), पृथक्त्व, संयोग, विभाग, गुरुत्व (gravity), द्रवत्व (fluidity) और स्नेह (oiliness) ये गुण माने गये हैं। साथ ही साथ कुछ कर्म माने गये हैं, जैसे उत्क्षेपण (buoyancy), अवक्षेपण (settling down), आकुंचन (contraction), प्रसारण (expansion), गमन (motion) और वेग (velocity)। संयोग (combination) और विभाग (decomposition) अथवा संश्लेषण (synthesis) और विश्लेषण (analysis) की विशेष मीमांसा की गई है।

कणाद ने तत्त्वों से साथ निम्न गुणों का संबंध माना है—

पृथिवी—स्पर्श, रूप, रस, गन्ध

आप—स्पर्श, रूप, रस, द्रवत्व, स्निग्धत्व

तेज—स्पर्श, रूप

वायु—स्पर्श

आकाश—केवल शब्द (sound)

वैशेषिक ने यह भी लिखा है कि घी, लाख, मधु आदि धातु पदार्थों में, और त्रपु (रांगा), सीसा, लोह, रजत, और सुवर्ण आदि धातुओं में अग्नि-संयोग से आप या जल के समान द्रवत्व (fluidity) उत्पन्न होता है।

वैशेषिक ने इस सिद्धान्त का प्रतिपादन किया है कि जो गुण कारण (cause या reactants) में होते हैं, वे कार्य्य (effect या resultants) में भी पाये जाते है। गुरुत्व एक गुण है अतः जितना गुरुत्व (weight) कारण पदार्थों (reactants) में होगा, उतना ही गुरुत्व कार्य्य पदार्थों (resultants) में भी होना चाहिए। इस प्रकार भार या मात्रा की अविनाशता (law of conservation) के सिद्धान्त की नींव पड़ती है। इसे ही "द्रव्य का नित्यत्व" कहते हैं। द्रव्य के नित्यत्व के साथ साथ शक्ति (energy) का नित्यत्व भी माना जा सकता है।

वैशेषिक ने परिमाण की दृष्टि से पदार्थों के दो भेद किये हैं, अणु (micro) और महत् (macro)। वैशेषिक अणु और परमाणु में भेद नहीं करता। अणु ही सब से सूक्ष्म (ह्रस्व) है। अपने सूक्ष्म रूप में यह नित्य (indivisible) है। अणु में लंबाई, चौड़ाई, मोटाई नहीं है। यह बिन्दु के समान गोल है, अतः इसे "परिमण्डल" (spheroidal) भी कहते हैं।

वैशेषिक में निम्न शब्दों का भी प्रयोग हुआ है, जो भिन्न रासायनिक और भौतिक क्रियाओं को प्रकट करते हैं—

अभिघात—detonation
नोदन—excite or initiate
उद्सन—upthrust
विष्फोटन—explosion
अभिसर्पण—attraction, capillary
पतन—fall
स्यन्दन—flow, downward
आरोहण—rise, upward
आपीडन—motion under pressure
विलयन—melting
संघात—freezing
विस्फूर्जथु—spark and thunder
स्तनयित्नु— " "
ज्वलन—inflammation
अपसर्पण—diffusion
उपसर्पण—coming close
आवरण—super-imposition
प्रोक्षण—rinsing

कीमियागीरी और लोहे से सोना बनाना—सुना जाता है कि पारस एक ऐसा पत्थर था, जिसके स्पर्शमात्र से लोहा स्वर्ण में परिणत हो जाता है। यह भी आवश्यक नहीं कि लोहा ही स्वर्ण बने, अन्य धातुएँ भी इसके संसर्ग से स्वर्ण के समान मूल्यवान धातुएं बन जाती थीं। पारस पत्थर किसी को प्राप्त हुआ हो या न हुआ हो, पर इसके अस्तित्व में साधारण जनता को ही नहीं, प्रत्युत अनेक देशों के विद्वानों को भी विश्वास था।

पारस पत्थर को संस्कृत में स्पर्श-मणि या स्पर्श-उपल कहा जाता है। पारस शब्द स्पष्टतः 'स्पर्श' का अपभ्रंश है। अंग्रेज़ी में इसे तत्त्ववेत्ताओं का पत्थर—Philosopher's Stone और जर्मन भाषा में "Der Stein der Weisen" कहते हैं। पाँचवी शताब्दी में अलकीमियों का एक प्रसिद्ध लेखक पानोपोलिस वासी ज़ोसीमोस (Zosimos of Panopolis) था। उसने एक ऐसे रस का उल्लेख किया है, जिससे चांदी सोने में परिणत हो सकती थी। इस रस का नाम सिनीसियोस (Synesios) ने मर्क्यूरियस फिलोसोफोरम (mercurius philosophorum) रक्खा। यूनान और मिस्र देश में बहुत से लोगों ने इस प्रकार के रस पर प्रयोग किये। अरब वालों ने भी इस पारस को प्राप्त करने का कई बार यत्न किया। सन् १०६३ के लगभग पौल (Paul) नामक एक ईसाई यहूदी ने जर्मनी में यह घोषणा की कि मैंने यूनान में ताँबा से सोना बनाना सीखा है। इसके बाद से ही योरोप के अन्य देशों में भी इस बात की सदा चर्चा रहने लगी कि क्या साधारण धातुएं बहुमूल्य धातुओं में परिणत की जा सकती हैं। १३ वीं शताब्दी के तत्त्ववेत्ताओं को—जैसे विनज़ेञ्ज (Vinzenz), एलबर्टस मैगनस, रोजर बेकन, आरनोल्डस विल्लानो वेनस, और रेमण्ड लली को—इस पारस पत्थर की विद्यमानता में पूर्ण विश्वास था। अरस्तू और अन्य यूनान एवं मिश्र के दार्शनिकों की शिक्षाओं के आधार पर ये इस बात को अवश्य मानते थे कि एक धातु दूसरी धातु में परिणत की जा सकती है। टामस एक्विनस ने अपनी शिक्षाओं-द्वारा इस विचार को और भी दृढ़ कर दिया था।

रोगर बेकन (१२१४-१२६४) न केवल यह मानता था कि थोड़े से ही पारस मणि-द्वारा लाखों गुनी भारी तुच्छ धातु मूल्यवान धातु में परिवर्तित हो जायगी, प्रत्युत उसकी यह भी धारणा थी कि इसके स्पर्श से मनुष्य की जीवन-आयु भी बढ़ सकती है। रेमण्ड लली ने (१२३५-१३१५) तो सबसे अधिक निश्चयात्मक शब्दों में यह घोषणा की थी कि 'यदि समुद्र पारे के होते तो मैं उन सब को सोने का बना देता।' केवल सोना ही नहीं, वह तो तुच्छ धातुओं को भी बहुमूल्य रत्नों में परिणत कर सकने का गर्व करता था। वह इन्हीं विधियों-द्वारा मनुष्य को पूर्ण स्वस्थ और अमर जीवन वाला भी बना देना चाहता था।

चौदहवीं और पन्द्रहवीं शताब्दी में भी कुछ लोग ऐसे थे जिनके विषयमें यह अनुमान किया जाता था कि उनको पारसमणि प्राप्त है (जैसे निको-

लस फ्लेमल, आइज़ाक होलमंडस, काउण्ट बर्नार्डो, और सर जार्ज रिप्ले)। इन अलकीमियों को राज्य का भी आश्रय बहुत मिला था, क्योंकि यदि उनकी विद्या सत्य और समर्थ हो सके तो राजाओं के कोष में धन की कभी कमी न रहेगी। पर सम्भवतः इन आश्रयदाताओं को इन रसायनज्ञों से कभी सन्तोष न हुआ क्योंकि वे कभी असली सोना न बना सके और इनके छल कपट के लिए अनेक बार अति कठोर दण्ड रूप पुरस्कार दिये गये। चतुर्थ हेनरी ने तो इंगलैण्ड में इस प्रकार के कार्य्य के विरुद्ध राज्य-नियम ही बना दिया था, पर छठे हेनरी ने फिर इन्हें प्रोत्साहन दिया और फलतः सिक्कों में जाली या कपटी धातुओं का प्रयोग बेधड़क होने लगा। फ्रान्स के सातवें चार्ल्स को भी ली-कोर (Le Cor) नामक रसायनज्ञ ने कृत्रिम धातु बनाने का लोभ दिलाया। इस समय चार्ल्स का इंगलैण्ड से युद्ध हो रहा था, और उसे धन की आवश्यकता भी थी। पर रसायनज्ञ की सेवाओं का फल यह हुआ कि नकली धातुओं के कारण उसके देश पर ऋण और भी बढ़ गया।

सोलहवीं शताब्दी के आरम्भ में रसायन विद्या ने अधिक नियमित रूप में उन्नति करनी आरम्भ की। जर्मनी के बेसिल वेलेण्टाइन ने "प्राचीन तत्त्ववेत्ताओं के अति प्रसिद्ध पत्थर" (Von dem grossen Stein der Uralten Weisen) नाम की एक पुस्तक भी लिखी जिस में उसने धातुविद्या का उल्लेख किया।

क्या बात है जिससे लोग इस बात के प्रयत्न में लगे रहे, कि तुच्छ धातुओं को मूल्यवान धातुओं में परिणत कर देना चाहिए? मिश्र आदि देशों में तप्ववेत्ताओं ने इस शिक्षा का प्रचार किया था कि सभी धातुएं कई पदार्थों से मिलकर बनी हुई हैं। इन पदार्थों को भिन्न-भिन्न अनुपातों में मिलाने से अनेक धातु बन सकती हैं। यदि तुच्छ धातु में से किसी पदार्थ का कुछ अंश निकाल लिया जाय अथवा यदि कोई अन्य पदार्थ मिला दिया जाय तो मूल्यवान धातु बन सकती है। जब कभी किसी पदार्थ के संयोग से धातु के रंग में परिवर्तन हुआ, तो लोग समझने लगते थे कि नयी धातु बन रही है। यदि किसी पदार्थ में सुनहरा रङ्ग आ गया तो बस वे यह समझने लगे कि अब सोना बन जाने में देर ही क्या है। वस्तुतः प्रत्येक सुनहरी चीज़ सोना नहीं है और न प्रत्येक रुपहली चीज चाँदी ही है। यदि किसी धातु पर सुनहरा रङ्ग चढ़ा दिया जाय तो वह सोना नहीं हो जायगी। पर एलेक्ज़ेण्ड्रिया के मध्यकालीन रसायनज्ञ रङ्ग-परिवर्तन को ही धातु-परिवर्तन समझने

लगे। अरस्तू और अफ़लातून दोनों ही तत्त्वों के परिवर्तन में विश्वास रखते थे और उनकी शिक्षाओं का मिश्र में बड़ा सम्मान था।

एलबर्टस मैगनस की धारणा थी कि धातु तीन चीज़ों से मिलकर बनी होती हैं, संखिया, गन्धक और पानी। पर आर्नेलस विल्लानोवेनस और लल्लसका विचार था कि प्रत्येक धातु में गन्धक और पारा होता है। गेबेर के नाम से जो लेख मिलते हैं, उन में भी यही धारणा पुष्ट की गयी है कि भिन्न-भिन्न मात्राओं में भिन्न-भिन्न शुद्धता का गन्धक और पारा मिला देने से ही पृथक्-पृथक् धातुएँ बन सकती हैं।

इन धातुओं में ज्यों-ज्यों पारे की मात्रा और शुद्धता बढ़ती जायगी, त्यों-त्यों तुच्छ धातु मूल्यवान् होती जायगी। गेबर ने इसमें सफलता प्राप्त करने के लिए भस्मीकरण, ऊर्ध्वपातन, स्रावण, विलयन, अवक्षेपण, मणिभीकरण आदि विधियों को जन्म दिया। धातुओं में पारे की विद्यमानता के कारण चमक, घनवर्धनीयता, द्रवणता, आदि धात्विक गुण होते हैं, और गन्धक होने के कारण बहुत सी धातुएं आग में रखने पर भस्म हो जाती हैं। अति मूल्यवान् धातुओं पर (जैसे सोने पर) आग का प्रभाव नहीं होता, अतः यह माना गया कि इसमें गन्धक नहीं है और यह शुद्ध पारा है। पर जैसा पारा मिलता है. वह द्रव है और आग पर रखने से उड़ जाता है, अतः यह भी माना गया कि यह शुद्ध पारा नहीं है, इसमें थोड़ा सा गन्धक मिला हुआ है, जिसके कारण इस पर आग का प्रभाव पड़ता है।

पन्द्रहवीं शताब्दी में आइज़ाक होल्लेण्डस ने यह कल्पना प्रस्तुत की कि धातु में पारा और गन्धक के अतिरिक्त एक तीसरी चीज़ 'लवण' भी होती है। पारा धातु-गुणों का कारण है, गन्धक अग्नि के संयोग से भस्म होने का और नमक ठोसपन का और अग्नि के प्रभाव के प्रतिरोधक होने का।

अस्तु, कुछ हो, इन सिद्धान्तों के कारण लोगों का विश्वास यह अवश्य था कि यदि पारा, गन्धक, लवणादि के अनुपातों को वश में कर लिया जाय तो तुच्छ धातुओं से बहुमूल्य धातुएं बनाई जा सकती हैं। लल्ली (Lully.) के "टेस्टेमेण्टम नोविस्सिमम" 'Testamentum Novissimum' में यहाँ तक उल्लेख है कि 'इस पारस ओषधि की एक छोटी सी मात्रा मटर के दाने के बराबर लो। इसे एक सहस्र औंस पारे पर डाल दो, तो यह लाल चूर्ण में परिणत हो जायगा। इस लाल चूर्ण का एक औन्स लेकर १३०० औन्स पारे में फिर मिला दो, तो फिर सब का सब पारा लाल चूर्ण में परिवर्तित हो जाएगा।

इसका फिर एक औंस लेकर १००० औन्स पारे पर डालो। अब जो लाल ओषधि मिले उसका एक औन्स लेकर फिर १००० औन्स पारे में मिलाओ। फिर जो लाल पदार्थ मिले उसके एक औन्स को फिर १००० औन्स पारे में मिलाओ। इस अन्तिम बार की प्रक्रिया में जो लाल रस तैयार होगा उसके एक औन्स को १००० औन्स पारे से मिलाने पर ऐसा सोना बन जायगा, जैसा कि खानों के अन्दर भी न पाया जाता हो। कुछ दिन ये कल्पनायें केवल कल्पनायें ही रह गयीं। अलकीमियों के ये स्वप्न कभी सफल न हुए। यद्यपि इन प्रयोगों ने रसायन शास्त्र को प्रोत्साहन तो अवश्य दिया, पर लोहे या पारे से सच्चा सोना कभी न बन सका।

पाश्चात्य रसायनज्ञों ने तत्त्व (Elements) शब्द का प्रयोग तो बहुत प्राचीन काल से किया, पर तत्त्व की ठीक ठीक परिभाषा उन्होंने कभी न दी। वह तो केवल दार्शनिक युग था जब पृथिवी, जल, वायु और अग्नि को मौलिक पदार्थ माना जाता था, पर इस तत्त्ववाद ने रसायनज्ञों की सहायता न की। इसके अनन्तर अन्य अनेक तत्त्वों की भी कल्पना प्रचलित हुई, जैसे धातुओं को पारा, गन्धक, नमक, जल, संखिया आदि से मिलकर बना हुआ माना गया। रॉबर्ट बॉयल (१६६१) ने अपनी पुस्तक 'Chemista Scepticus' में अरस्तू और अलकीमियों के तत्त्वों का खंडन किया। उसने यह धारणा प्रस्तुत की कि यौगिक पदार्थों के उन अंशों का नाम तत्त्व है जो यौगिक में से पृथक् भी किये जा सकते हैं और जिनका पुनः विभाग करने से कोई अन्य भिन्न अंश न प्राप्त हो। रसायनज्ञों ने इस परिभाषा के आधार पर यौगिकों का विभाजन आरम्भ किया, और अनेक तत्त्व प्राप्त किये। लेवोशिये, प्रीस्टले, कैवेण्डिश, शीले, आदि ने तरह-तरह की गैसें तैयार कीं और बाद को डाल्टन, गेलूज़क, डूलङ्ग-पेटीट, एवेगैड्रो, बर्ज़ीलियस आदि ने परमाणुवाद की नींव डाली। अब रसायनज्ञों को यह विश्वास होने लगा कि एक तत्त्व किसी भी दूसरे तत्त्व में रासायनिक विधिद्वारा परिणत नहीं किया जा सकता। लोहा, चाँदी, पारा, ताँबा और सोना ये सब तत्त्व हैं, ये किन्हीं दो भिन्न पदार्थों के संयोग से मिल कर बने हुए नहीं हैं। अतः किसी भी विधि से यह संभव नहीं है कि लोहा, पारा या ताँबा बदल कर सोना हो जाय। ऐसा पारस-मणि होना असंभव है जिसके स्पर्श-मात्र से एक तत्त्व दूसरा तत्त्व बन जाय। अलकीमियों ने जिन रसों के प्रयोग से धातुओं के रंगों में परिवर्तन किया था, उनसे तत्त्व कभी परिवर्तित नहीं हुए, केवल नये यौगिक ही बने। हम यह निश्चयपूर्वक

कह सकते हैं कि अलकीमिया लोग कभी लोहे से सोना नहीं बना पाये। १८ वीं और १९ वीं शताब्दी के रसायनज्ञों ने अपने मस्तिष्क से इस सनक को निकाल दिया कि वे एक तत्त्व को दूसरे तत्त्व में परिणत करने का प्रयत्न करें। भिन्न भिन्न तत्त्वों के संयोग से तरह-तरह के यौगिक बनाना रसायनज्ञों का ध्येय बन गया।

चित्र १३-जान डाल्टन (१७६६-१८४४)

वर्तमान तत्त्व और परमाणु-भार — अट्ठारहवीं शताब्दी के आरम्भ में ही डाल्टन, एवोगेड्रो और कैनिज़ारो ने आधुनिक वैज्ञानिक परमाणुवाद की नींव डाली। बॉयल ने पहले ही तत्त्वों की परिभाषा दी थी, पर वह यह निश्चित नहीं कर सका कि तत्त्व कितने हैं। तत्त्वों के सूक्ष्मतम कणों का नाम परमाणु रक्खा गया। परमाणु और अणु का भेद आरम्भ में तो ठीक ठीक समझा न जा सका, पर बाद को यह स्पष्ट हो गया कि तत्व या यौगिकों के वे सूक्ष्मतम कण जो स्वतन्त्र रूप में रह सकते हों, और जिनमें इन तत्त्वों या यौगिकों के गुण पाये जाते हों, "अणु" (Molecules) कहलाते हैं। अणुओं के विभाजन पर परमाणु मिलते हैं। यह विशेष परिस्थितियों को छोड़ कर कभी मुक्त अवस्था में नहीं मिलते, सदा संयुक्त अवस्था में अणुओं के रूप में ही पाये जाते हैं। परमाणुओं की अपेक्षा से ही रासायनिक प्रतिक्रियायें व्यक्त की

परमाणु-संख्या	तत्त्व	संकेत	तत्त्व (हिन्दी)	संकेत	वि० प० का नाम	संकेत	परमाणुभार	समस्थानिक
१३	Aluminium	Al	ऐल्यूमीनियम	ऐ	स्फटम्	स्फ	२६.९७	२७
५१	Antimony	Sb	ऐण्टिमनी, स्टीबियम	स्ट	आंजनम्	आ	१२१.७६	१२१,१२३
१८	Argon.	A	आर्गन	आ	आलसीम्	ल	३९.९४४	४०,३६,३८
३३	Arsenic	As	आर्सेनिक	अ	संज्ञीणम्	ज्ञ	७४.९१	७५
५६	Barium	Ba	बेरियम	बे	भारम्	भ	१३७.३६	१३८,१३७,१३६,१३५,१३४,१३०, १३२
४	Beryllium	Be	बेरीलियम	ब	बेरीलम्	बे	९.०२	९,८
८३	Bismuth	Bi	बिसमथ	बि	विशद	वि	२०९.००	२०,९
५	Boron	B	बोरन	बो	टंकम्	टं	१०.८२	११,१०
३५	Bromine	Br	ब्रोमीन	ब्र	अरुणिन्	रु	७९.९१६	७९,८१
४८	Cadmium	Cd	कैडमियम	का	संदस्तम्	सं	११२.४१	११४,११२,११०,१११,११३,११६, १०६,१०८
५५	Caesium	Cs	सीज़ियम	सी	व्योमम्	वो	१३२.९१	१३३
२०	Calcium	Ca	कैलसियम	कै	खटिकम्	ख	४०.०८	४०,४४,४२,४८,४३,४६
६	Carbon	C	कार्बन	क	कर्बन	क	१२.०१	१२,१३
५८	Cerium	Ce	सीरियम	स	सृजकम्	सृ	१४०.१३	१४०,१४२,१३६;१३८
१७	Chlorine	Cl	क्लोरीन	क्ल	हरिन्	ह	३५.४५७	३५,३७

२४	Chromium	Cr	क्रोमियम	क्र	रागम्	रा	५२·०१	५२,५३,५०,५४
२७	Cobalt	Co	कोबल्ट	को	कोबल्टम्	को	५८·९४	५९,५७
४१	Columbium	Cb	कोलम्बियम	कु	—	—	९३·१	—
२८	Copper	Cu	कॉपर, ताँबा, ताम्र	ता	ताम्रम्	ता	६३·५७	६३,६५
६६	Dysprosium	Dy	डिस्प्रोसियम	ड	दारुणम्	दा	१६२·४६	१६४,१६२,१६३,१६१
६८	Erbium	Eb	एर्बियम	ए	एरबम्	ए	१६७·२	१६६,१६८,१६७,१७०
६३	Europium	Eu	यूरोपियम	यू	यूरोपम	यू	१५२·०	१५३,१५१
९	Fluorine	F	फ्लोरीन्	फ	प्लविन्	प्ल	१९·००	१९
६४	Gadolinium	Gd	गैडोलीनियम	गा	गन्दलनम्	गं	१५६·९	१५६,१५८,१५५,१५७,१६०
३१	Gallium	Ga	गैलियम	गै	गालम्	गा	६९·७२	६९,७१
३२	Germanium	Ge	जर्मेनियम	ज	जर्मनम्	ज	७२·६	७४,७२,७०,७३,७६
७९	Gold	Au	गोल्ड, सोना, स्वर्ण	स्व	स्वर्णम्	स्व	१९७·२	१९७
७२	Hafnium	Hf	हैफनियम	है	हैफनम्	है	१७८·६	१८०,१७८,१७७,१७९,१७६,१७४
२	Helium	He	हीलियम	ही	हिमजन	हि	४·००३	४
६७	Holmium	Ho	हौलमियम	हौ	हौलमम्	हौ	१६४·९४	१६५
१	Hydrogen	H	हाइड्रोजन	ह	उदजन	उ	१·००८१	१,२,३
४९	Indium	In	इण्डियम	डि	नीलम्	नी	११४·७६	११५,११३
५३	Iodine	I	आयोडिन	इ	नैलिन्	नै	१२६·९२	१२७

परमाणु-संख्या	तत्त्व	संकेत	तत्त्व (हिन्दी)	संकेत	वि० प० का नाम	संकेत	परमाणुभार	समस्थानिक
७७	Iridium	Ir	इरीडियम	री	इन्द्रम्	इ	१९३·१	१९३,१९१
२६	Iron	Fe	आयरन, लोहा	लो	लोहम्	लो	५५·८५	५६,५४,५७,५८
३६	Krypton	Kr	क्रुप्टन	क्रु	गुतम्	गु	८३·७	८४,८६,८२,८३,८०,७८
५७	Lanthanum	La	लैन्थेनम	लैं	लीनम्	ली	१३८·९२	१३९
८२	Lead	Pb	सीसा, लेड	सी	सीसम्	सी	२०७·२१	२०८,२०६,२०७ आदि
३	Lithium	Li	लीथियम	ली	शोणम्	शो	६·९४	७,६
७१	Lutecium	Lu	लुटेसियम	लु	लुटेशम्	लु	१७४·९९	१७५
१२	Magnesium	Mg	मेगनीसियम	म	मगनीसम्	म	२४·३२	२४,२५,२६
२५	Manganese	Mn	मैंगनीज़	मा	मांगेनीज़	मां	५४·९३	५५
४९	Masurium	Ma	मैसूरियम	मै	मैसूरम्	मै	—	—
८०	Mercury	Hg	मरकरी,पारा,पारद	पा	पारद	पा	२००·६१	२०२,२००,१९९,२०१,१९८ आदि
४२	Molybdenum	Ma	मॉलिबडीनम	मो	सुनागम्	सु	९५·९५	९८,९६,९५,९२,९४,९७,१००
६०	Neodymium	Nd	नीओडीमियम	नो	नौलीनम्	नौ	१४४·२७	१४२,१४४,१४६,१४० आदि
१०	Neon	Ne	नीअन, नीओन	नी	नूतनम्	नू	२०·१८३	२०,२२,२१
२८	Nickel	Ni	निकेल	नि	नक्लम्	न	५८·६९	५८,६०,६२,(६१),६४
७	Nitrogen	N	नाइट्रोजन	न	नोषजन	नो	१४·००८	१४,१५

७६	Osmium	Os	ऑसमियम	मि	वासम्	वा	१९०·२	१९२,१९०,१८९,१८८,१८७,१८६
८	Oxygen	O	ऑक्सीजन	ओ	ओषजन	ओ	१६·०००	१६,१८,१७ आदि
४६	Palladium	Pd	पैलेडियम	पै	पैलादम्	पै	१०६·७०	१०४,१०५,१०६,१०८,११०,१०२
१५	Phosphorus	P	फॉसफोरस	फा	स्फुर	स्फु	३०·९८	३१
७८	Platinum	Pt	प्लेटिनम	प्ल	परौष्यम्	प	१९५·२३	१९५,१९६,१९४,१९८,१९२
८४	Polonium	Po	पोलोनियम	पो	पोलोनम्	पो	२१८	अनेक
१९	Potassium	K	पोटैसियम	प	पांशुजम्	पां	३९·०९६	३९,४१,४०
५९	Praseodymium	Pr	प्रेसिओडीमियम	प्र	पलाशलीनम्	श्ल	१४०·९२	१४१
८८	Radium	Ra	रेडियम	रे	रश्मिम्	मि	२२६·०५	२२६,२२३,२२४,२२८
७५	Rhenium	Re	रैनियम	रै	रैनम्	रै	१८६·३१	१८७,१८५
४५	Rhodium	Rh	रोडियम	रो	आड्रम्	ड्र	१०२·९१	१०३,१०१
३७	Rubidium	Rb	रूबिडियम	रू	लालम्	ला	८५·४८	८५,८७
४४	Ruthenium	Ru	रूथेनियम	रु	रुथेनम्	रू	१०१·७	१०२,१०१,१०४,१००,९९,९६
६२	Samarium	Sm	सेमेरियम	स्म	सामरम्	सा	१५०·४३	१५२,१५४,१४७, आदि
२१	Scandium	Sc	स्कैण्डियम	स्क	स्कन्दम्	स्क	४५·१०	४५
३४	Selenium	Se	सेलीनियम	से	शशिम्	श	७८·९६	८०,७८,७६,८२,७७,७४
१४	Silicon	Si	सिलिकन	सि	शैलम्	शै	२८·०६	२८,२९,३०
४७	Silver	Ag	सिलवर,चाँदी,रजत	र	रजत	र	१०७·८८	१०७,१०९
११	Sodium	Na	सोडियम	सो	सैन्धकम्	सै	२२·९९७	२३

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	तत्त्व (हिन्दी)	संकेत	वि० प० का नाम	संकेत	परमाणुभार	समस्थानिक
३८	Strontium	Sr	स्ट्रौंशियम	स्ट्र	स्त्रंशम्	स्त	८७·६३	८८,८६,८७,८४
१६	Sulphur	S	गन्धक, सलफर	ग	गन्धक	ग	३२·०६	३२,३४,३३
७३	Tantalum	Ta	टैण्टलम	टै	तन्तालम्	त	१८०·८८	१८१
५२	Tellurium	Te	टेलूरियम	टे	थलम्	थ	१२७·६१	१३०,१२८,१२६,१२५ आदि
६५	Terbium	Tb	टरबियम	ट	टेरवम	टे	१५९·२	१५९
८१	Thallium	Tl	थैलियम	थे	थैलम्	थै	२०४·३९	२०३,२०५
९०	Thorium	Th	थोरियम	थो	थोरम्	थो	२३२·१२	अनेक
६९	Thulium	Tm	थूलियम	थू	थूलम्	थू	१६९·४	१६९
५०	Tin	Sn	टिन, वंग, राँगा	टि	वंगम्	व	११८·७०	१२०,११८,११६,११९,११७,१२४
२२	Titanium	Ti	टाइटैनियम	टा	टिटेनम्	टि	४७·९	४८,४६,४७,४९,५० आदि
७४	Tungsten	W	टंगस्टन, वुल्फ्राम	वु	वुल्फ्रामम्	वु	१८३·९२	१८४,१८६,१८२,१८३,१८०
९२	Uranium	U	यूरेनियम	यू	पिनाकम्	पि	२३८·०७	२३८,२३४
२३	Vanadium	V	वेनेडियम	वे	वलदम्	व	५०·९५	५१
५४	Xenon	Xe	ज़ीनन	जी	अन्यजन	अ	१३१·३	१२९,१३२,१३१ आदि
७०	Ytterbium	Yb	यिटरबियम	यि	योत्रिबम्	यी	१७३·०४	१७४,१७२,१७३ आदि
३९	Yttrium	Y	यिट्रियम	यी	यित्रम्	य	८८·९२	८९
३०	Zinc	Zn	ज़िंक, यशद, जस्ता,	य	दस्तम्	द	६५·३८	६४,६६,६८,६७,७०
४०	Zirconium	Zr	ज़रकोनियम	ज़ि	जिरकुनम्	ज़ि	९१·२२	९०,९२,९४,९१,९६

जाती हैं। एक तत्व के सब परमाणु एक ही प्रकार के होते हैं। पर भिन्न-भिन्न तत्वों के परमाणु परस्पर भिन्न होते हैं। यह विभिन्नता लगभग सभी रासायनिक और भौतिक गुणों में पाई जाती है, प्रत्येक तत्व के परमाणु का परमाणुभार (atomic weight) भी अलग अलग है। प्रत्येक तत्व की एक निजी क्रम संख्या है जिसे "परमाणु-संख्या" (atomic number) कहते हैं। पीछे दी सारणी में तत्त्वों के नाम, संकेत, परमाणुसंख्या और परमाणु-भार दिये गये हैं। साथ ही साथ "विज्ञान परिषद् प्रयाग" ने तत्त्वों के जो नाम और संकेत दिये थे, उनको भी यहाँ दिखा दिया गया है। इस पुस्तक में हम अंग्रेजी संकेतों का ही प्रयोग करेंगे।

परमाणुभार निकालने की विधियाँ—तत्वों के परमाणुभार पीछे दी गयी सारणी में अंकित हैं। हाइड्रोजन का परमाणुभार आदर्श रूप में पहले १ मान लिया गया था, और इसकी अपेक्षा से अन्य तत्वों के परमाणुभार व्यक्त किये जाने लगे, पर बाद को यह अनुभव हुआ कि तत्वों के परमाणुभारों को ऑक्सीजन की अपेक्षा से व्यक्त करना अधिक सुविधाजनक है। अतः अब परमाणुभार के लिये ऑक्सीजन आदर्श माना जाता है। इसका परमाणु-भार पूर्णतः १६·००० मान लिया गया है। इसकी अपेक्षा से हाइड्रोजन का परमाणुभार १·००८१ है।

इस सम्बन्ध में यह जानना मनोरञ्जक होगा कि डाल्टन ने १८०३ में हाइड्रोजन को १ और ऑक्सीजन को १६ माना था। हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का संबंध अनिश्चित रहा और इस आधार पर स्टास (Stas) ने १८६०-६१ में यह चाहा कि ऑक्सीजन को १६ निश्चित रूप से मान कर धातुओं के परमाणुभार ऑक्सीजन की अपेक्षा से व्यक्त किये जायँ। १८२५ में थामसन (Thomsen) ने ऑक्सीजन भार को १ माना था, और वुलेस्टन (Wollaston) ने १८१४ में इसे १०, स्टास ने १६ और बर्ज़ीलियस ने १०० माना। पर अब तो सभी ऑक्सीजन का परमाणुभार १६ मानते हैं।

परमाणुभार अनेक विधियों से निकाले जाते हैं। कुछ विधियाँ संक्षेप में यहाँ दी जाती हैं—

केनीत्सारो-विधि—वाष्पशील यौगिकों का अणुभार निकाल कर उनके आधार पर तत्व के परमाणुभार को निर्धारित करने की विधि केनीत्सारो (Cannizzaro) ने दी। उदाहरणतः, कार्बन कई प्रकार के वाष्पशील

यौगिक देता है। इन यौगिकों के वाष्पघनत्व आसानी से निकाले जा सकते हैं। और अणुभार = २ × वाष्पघनत्व। अतः अणुभार आसानी से निकल आता है। प्रत्येक यौगिक में कितने प्रतिशत कार्बन है, यह भी सरलता पूर्वक निकाल सकते हैं। किसी यौगिक में कार्बन की न्यूनतम मात्रा कितनी है, इस आधार पर कार्बन के परमाणुभार की कल्पना कर सकते हैं क्योंकि किसी भी यौगिक में १ परमाणु से कम तो कार्बन हो ही नहीं सकता। नीचे दिये हुये कार्बन यौगिकों के अणुभार आदि से यह बात स्पष्ट है।

कार्बन यौगिक	अणुभार	तौल की दृष्टि से अनुपात	प्रति अणु में कार्बन की मात्रा
कार्बन एकौक्साइड	२८	C : O : : ३ : ४	१२
कार्बन द्वि ऑक्साइड	४४	C : O : : ३ : ८	१२
मेथेन	१६	C : H : : ३ : १	१२
एथिलीन	२८	C : H : : ६ : १	१२ × २ = २४
प्रोपिलीन	४२	C : H : : ६ : १	१२ × ३ = ३६

क्योंकि कार्बन का कोई भी यौगिक ऐसा नहीं है जिसके अणुभार में कार्बन की मात्रा १२ से कम हो, अतः यही संभव है कि कार्बन का परमाणु भार १२ है।

ड्यूलौं और पेटी (Dulong and Petit) की विधि—सन् १८१६ में इन रसायनज्ञों ने यह विचित्र बात देखी कि ठोस तत्त्वों के परमाणुभार और उनके आपेक्षिक तापों का गुणनफल ६·०-६·४ के लगभग होता है। इस गुणनफल को परमाणु-ताप कहते हैं।

परमाणु-ताप = परमाणुभार × आपेक्षिक ताप = ६·०–६·४

नीचे की सारणी से यह बात कुछ स्पष्ट हो सकती है—

तत्त्व	परमाणुभार	आपेक्षिक ताप	परमाणु-ताप
लीथियम	६·९४	०·९४०८	६·५३
ऐल्यूमीनियम	२७·०	०·२१४३	५·८१
लोहा	५५·८५	०·१०९८	६·१२
ताँबा	६३·५७	०·०९२३	५·८८
चाँदी	१०७·८८	०·०५५९	६·०३
सोना	१९७·२	०·०३०४	६·२५
सीसा	२०७·२१	०·०३१५	६·५२

अब मान लीजिये कि हमें बिसमथ का परमाणुभार निकालना है। बिसमथ के यौगिकों का विश्लेषण करके पता चला कि इसका तुल्यांक-भार (equivalent weight) ६९'६७ है अतः इसका परमाणुभार इस तुल्यांक भार को १, २, ३, ४, ५ या इसी प्रकार की किसी पूर्ण संख्या से गुणा करने पर निकलेगा, पर किस संख्या से गुणा किया जाय, यह निश्चित करना है।

ड्यूलौं और पेटी के नियम से

$$\text{परमाणुभार} = \frac{६'४}{\text{आपेक्षिक ताप}} \quad (\text{लगभग})$$

बिसमथ का आपेक्षिक ताप ०'०३०५ है।

$$\therefore \text{बिसमथ का परमाणुभार} = \frac{६'४}{०'०३०५}$$
$$= २११ \text{ के लगभग}$$

परमाणु भार को तुल्यांक-भार से भाग देकर तत्त्व की संयोज्यता (Valency) निकलती है। अतः

$$\frac{\text{परमाणुभार}}{\text{तुल्यांक-भार}} = \text{बिसमथ की संयोज्यता} = \frac{२११}{६९'६७} = ३'१$$
$$= ३ \text{ (पूर्ण संख्या में)}$$

संयोज्यतायें पूर्ण संख्या में होती हैं। अब हम इससे यह निश्चय-पूर्वक कह सकते हैं कि बिसमथ का परमाणुभार बिसमथ के तुल्यांक-भार को ३ से गुणा करने पर निकल आवेगा।

$$\text{बिसमथ का परमाणुभार} = ६९'६७ \times ३ = २०९'०१$$

यह स्मरण रखना चाहिये कि इस विधि में आपेक्षिक ताप के आधार पर संयोज्यता निश्चित करते हैं, और रासायनिक विश्लेषण की विधि से तुल्यांक-भार निकालते हैं। और फिर परमाणुभार निश्चित कर लेते हैं।

इसे हम एक और उदाहरण से स्पष्ट करेंगे। जिस समय इंडियम तत्त्व की खोज हुई, इसके क्लोराइड के विश्लेषण से पता चला कि इसमें इंडियम ३७'८ भाग और क्लोरीन ३५'४६ भाग है। अतः इसका तुल्यांक-भार ३७'८ हुआ। (तुल्यांक-भार वह मात्रा है जो १ भाग हाइड्रोजन, या ८ भाग ऑक्सीजन या ३५'४६ भाग क्लोरीन से संबन्धित हो)।

आरम्भ में यह सोचा गया कि संभवतः इंडियम की संयोज्यता २ हो। यदि ऐसा है, तो परमाणुभार $३७'८ \times २ = ७५'६$ ठहरता है।

पर इंडियम का आपेक्षिक ताप ०'०५७ निकला, अतः

$$\text{इंडियम का परमाणु भार} = \frac{६.४}{०.०५७} = ११२.३$$

$$\text{अतः इंडियम की संयोज्यता} = \frac{\text{इंडियम का परमाणुभार}}{\text{तुल्यांक-भार}}$$

= २.९७.

= ३ (पूर्ण संख्या)

अतः इंडियम का सच्चा परमाणुभार = तुल्यांक-भार × संयोज्यता

= ३७.८ × ३

∴ = ११३.४

मणिभ-समरूपता का नियम और परमाणुभार—सन् १८१८ में मिकरलिच (Mitscherlich) ने यह बताया कि बहुधा एक ही प्रकार के तत्त्वों के यौगिक भी एक ही जाति के मणिभ देते हैं। मणिभों की यह समरूपता (Isomorphism) तत्त्वों की संयोज्यता निश्चित करने में कभी कभी अच्छी सहायता देती है। उदाहरण के लिये, सेलीनियम और गन्धक तत्त्वों के रासायनिक गुण एक से ही हैं। इनके यौगिक पोटैसियम सेलीनेट और पोटैसियम सलफेट एक ही जाति के समरूप मणिभ देते हैं, अतः सेलीनियम और गन्धक की संयोज्यतायें दोनों यौगिकों में एक ही होनी चाहिये। अतः यदि सोडियम सलफेट (Na_2SO_4) है तो सोडियम सेलीनेट (Na_2SeO_4) होगा। गन्धक की संयोज्यता २ है, अतः सेलीनियम की भी २ होगी।

सेलीनियम का तुल्यांक-भार ३९.५ है, अतः इसका परमाणुभार ३९.५ × २ = ७९.०० हुआ।

ऐलेक्ट्रोन या ऋणाणु—यदि किसी विसर्ग नलिका (चित्र १४) में बहुत विरल दाब (०.०३ मि० मी०) पर गैस ली जाय और उसमें विद्युत् विसर्ग प्रवाहित किया जाय तो ऋणद्वार (कैथोड) से निकलती हुई नीले रंग की दीप्ति दिखायी देती है। सन् १८७६ में इन "रश्मियों" को गोल्डस्टाइन (Goldstein) ने "कैथोड-किरण" नाम दिया था। १८५८ में प्लूकर (Plucker) ने यह भी देखा कि चुम्बक पास लाने पर ये

चित्र १४—क्रूक्स की विसर्ग-नलिका

किरणें अपने मूलमार्ग से विचलित भी हो जाती हैं, और १८६६ में हिटॉर्फ (Hittorf) ने प्रयोगों से यह दिखाया कि यदि अभ्रक पत्र इनके मार्ग में रक्खा जाय तो इन किरणों की छाया भी पड़ती है। ये कैथोड किरणें कैथोड की लम्ब दिशा में चलती हैं। कैथोड किरणें क्या हैं, इस संबंध में बहुत दिनों तक विवाद रहा। क्रूक्स (Crookes) ने १८७६ में यह कल्पना प्रस्तुत की कि ये किरणें द्रव्य का चौथा रूप हैं (तीन साधारण रूप ठोस, द्रव और गैस हैं)। सन् १८६७ में सर जे०जे० थामसन (Thomson) ने यह स्पष्ट सिद्ध किया कि ये किरणें वस्तुतः ऋणविद्युत् वाहक सूक्ष्म कणों का पुंज हैं। इन कणों का नाम एलेक्ट्रोन या 'ऋणाणु' पड़ा। एलेक्ट्रोन का कण इतना सूक्ष्म है कि इसका भार हाइड्रोजन के परमाणु के भार का १।१८३६ अंश है। ऋणाणुके आविष्कार ने परमाणु की रचना व्यक्त करने में बड़ी सहायता दी। ऋणाणु से छोटा और कोई कण अब तक नहीं पाया गया।

रेडियम-धर्मा पदार्थों से निकली किरणें—परमाणु की रचना समझने में रेडियम-धर्मा (रश्मिशक्तिक या रेडियोएक्टिव) पदार्थों ने बड़ी सहायता की। सन् १८६६ में बेकरेल (Becqueral) ने यह दिखाया कि यूरेनियम खनिजों में से कुछ ऐसी किरणें निकलती रहती हैं, जो काले कागज़ से ढके हुये फ़ोटोग्राफी-प्लेट को भी प्रभावित कर देती हैं। बाद को थोरियम खनिजों में भी यह गुण पाये गये।

चित्र १५—रेडियम धर्मा पदार्थों से निकली किरणें

मेडेम क्यूरी ने इन गुणों के आश्रय पर ही रेडियम नामक तत्त्व का पता चलाया, जिसमें रश्मिशक्तिक गुण सबसे अधिक है। रेडियम या यूरेनियम से जो किरणें निकलती हैं, वे तीन प्रकार की पायी गयीं—एलफा किरण, बीटा किरण और गामा किरण।

(क) एलफा किरणें धन विद्युत् युक्त छोटे छोटे कणों का पुंज हैं। इन कणों का भार आदि यह बताता है कि ये ऐसे हीलियम परमाणु हैं, जिन पर दो इकाई धन विद्युत् आवेश है। इन्हें हम $^4He_2$ लिख सकते हैं। कणों का भार ४ और इन पर आवेश २ है। इन्हें हम इसलिये द्वयाविष्ट

(Doubly charged) हीलियम परमाणु कह सकते हैं। चुम्बकी क्षेत्र में इन किरणों की दिशा विचलित होती है। धातुपत्र इन किरणों का शोषण कर लेते हैं।

(ख) **बीटा किरणें** ऋणाणुओं के पुंजों से बनी हैं, इन्हें हम ^{0}ऋ$_{-1}$ ($^{0}\epsilon_{-1}$) लिखेंगे। इन पर एक इकाई ऋण विद्युत् आवेश है। इनके कणों का भार लगभग शून्य है। चुम्बकी क्षेत्र में ये किरणें एलफा किरणों वाली दिशा से विपरीत दिशा में विचलित होती हैं। ऐल्यूमीनियम के पतले पत्र के पार जा सकती हैं।

(ग) **गामा किरणें** चुम्बकीय क्षेत्र में विचलित नहीं होतीं। ये किरणें अतिसूक्ष्म तरंग दैर्घ्य की राँञ्जन रश्मियों के समान हैं। ये कई इञ्च मोटे सीसे के पत्र के भी आरपार चली जाती हैं।

रेडियम-धर्मा पदार्थों में से एलफा और बीटा किरणें स्वतः निकलती रहती हैं, और इनके निकलने पर ये तत्व अन्य तत्त्वों में परिणत होते रहते हैं। परिवर्त्तन की यह शृंखला काफ़ी दूर तक जाती है। एक एलफा कण निकलने पर नये तत्त्व का परमाणुभार ४ इकाई कम हो जाता है, और धन केन्द्र का आवेश भी २ इकाई कम हो जाता है।

$$\text{एलफा कण} = {}^{४}He_{२}$$
$${}^{२३२}Th_{९०} - {}^{४}He_{२} = {}^{२२८}\text{य}_{८८}$$

नया तत्त्व य जो थोरियम से बना, मेसोथोरियम-१ कहलाता है, इसका परमाणु भार २२८ और धन केन्द्र पर आवेश ८८ है। इसी प्रकार अन्य उदाहरण समझने चाहिये।

किसी रेडियम-धर्मा तत्व के केन्द्र में से यदि एक बीटा कण (एलेक्ट्रोन) निकले, तो परमाणुभार में कोई अन्तर नहीं होता, पर केन्द्र का धन आवेश १ इकाई बढ़ जाता है (ऋणाणु का आवेश—१ है जो घटने हर +१ हो जाता है)।

$${}^{२२८}\text{य}_{८८} - {}^{0}\text{ऋ}_{-1} = {}^{२२८}\text{र}_{८९}$$

इस प्रकार य से दूसरा तत्त्व र बना, उसे मेसोथोरियम-२ कहते हैं।

परमाणुसंख्या—लार्ड रदरफोर्ड (Rutherford) ने १९११ में यह पहली बार दिखाया कि परमाणुओं के केन्द्र में धन विद्युत् होती है। जितने

भी तत्व हैं, उन सबके धनकेन्द्रों पर पृथक्-पृथक् विद्युत् आवेश है। यदि ऋणाणु के आवेश को ऋण इकाई माना जाय, तो हाइड्रोजन के परमाणु के केन्द्र पर १ धन इकाई आवेश मानना होगा। हीलियम के केन्द्र पर २ धन आवेश है। लीथियम के केन्द्र पर ३ धन आवेश है, बेरीलियम केन्द्र पर ४, बोरन केन्द्र पर ५, कार्बन पर ६, नाइट्रोजन पर ७, ऑक्सीजन पर ८, फ्लोरीन पर ९, और नेओन पर १० है। धन केन्द्र पर स्थित इस आवेश संख्या का ही नाम परमाणु-संख्या है।

परमाणु-संख्या का व्यक्तीकरण सबसे पहले मोसले (Moseley) नामक एक तरुण वैज्ञानिक ने १९१३ में किया। उसने देखा कि जब कैथोड किरणें किसी धातु या अन्य तत्व पर आघात करती हैं, तो उनसे रॉञ्जन किरणें (एक्स-रश्मि) निकलती हैं। यदि मणिभ (ट) द्वारा इन किरणों का विश्लेषण किया जाय तो यह पता चलता है, कि इन

चित्र १६—एक्सरश्मि यंत्र

रॉञ्जन किरणों का तरंगदैर्घ्य भिन्न भिन्न धातुओं के लिये अलग अलग है। कैथोड किरणें कैलसियम पर आघात करके जो रॉञ्जन किरणें देंगी, उनका तरंग-दैर्घ्य वही न होगा, जो क्रोमियम, मैंगनीज या लोहे में से निकली किरणों का है। मोसले ने प्रयोगों से यह स्पष्ट किया कि—

$$१/त = क^२ (ल - ख)^२, \text{ या, } \sqrt{१/त} = क (ल - ख)$$

त किरण का तरंग-दैर्घ्य है, क और ख स्थिर संख्यायें है, और ल एक ऐसी संख्या है, जो धातु पर निर्भर है। इस "ल" को "परमाणुसंख्या" कहते हैं। मोसले ने दिखलाया, कि यह परमाणुसंख्या हर एक तत्त्व के लिए अलग अलग है। यह परमाणुसंख्या पूर्णांक है (भिन्न नहीं)। जैसे जैसे तत्त्वों का परमाणुभार बढ़ता जाता है, यह परमाणुसंख्या भी उसी क्रम में बढ़ती जाती है।

आजकल के परमाणुरचना-सिद्धान्त के अनुसार यह परमाणुसंख्या उन ऋणाणुओं की संख्या की भी सूचक है जो धनकेन्द्र के चारो ओर बाहरी

परिधियों में चक्कर लगा रहे हैं। हाइड्रोजन की परमाणुसंख्या १ है, इसका अभिप्राय यह है कि हाइड्रोजन के केन्द्र पर १ इकाई धन आवेश है, और धन केन्द्र के चारों ओर १ ऋणाणु चक्कर लगाता है। ब्रोमीन की परमाणु-संख्या ३५ है, अतः ब्रोमीन के केन्द्र पर ३५ इकाई धन आवेश है, और ब्रोमीन के परमाणु में ३५ ऋणाणु धन केन्द्र के चारों ओर चक्कर लगा रहे हैं। यूरेनियम की परमाणुसंख्या ६२ है, अतः उसके केन्द्र पर विद्युत् आवेश ६२ धन इकाई है, और इस तत्त्व के परमाणु में ६२ ऋणाणु केन्द्र के चारों ओर चक्कर लगाते हैं।

चित्र १७—मोसले द्वारा लिया हुआ तत्त्वों का रॉञ्जन रश्मि-चित्र

परमाणु की परिधियों पर ऋणाणुओं का विन्यास—मोसले की परमाणु-संख्या से यह तो स्पष्ट हो गया कि तत्त्व के धन केन्द्र पर विद्युत् आवेश कितना है, और परिधियों पर चक्कर लगाने वाले ऋणाणुओं की संख्या कितनी है। परमाणु रचनाके समझने के लिये अब दूसरी आवश्यक बात यह जाननी है, कि क्या सब ऋणाणु एक ही परिधि पर चक्कर लगाते हैं, अथवा प्रत्येक परिधि पर चक्कर लगाने वाले ऋणाणुओं की संख्या

निश्चित है। परमाणुओं की रचना सौर-मण्डल के समान समझी जाती है, पर सौर-मण्डल में तो एक परिधि पर एक ही ग्रह सूर्य्य के चारों ओर चक्कर लगाता है।

चित्र १८—परमाणुओं की रचना—हाइड्रोजन   चित्र १९—हीलियम परमाणु

चित्र २०—लीथियम परमाणु

हम यह देखते हैं कि शून्यसमूह की निष्क्रिय गैसों की परमाणु-संख्यायें क्रमशः २, १०, १८, ३६, ५४, और ८६ हैं। ये संख्यायें निम्न श्रेणी से व्यक्त होती हैं—

$$ल = २ (१^२ + २^२ + २^२ + ३^२ + ३^२ + ४^२ .....)$$

$$अर्थात्\ २ = २ \times १,\quad १० = २ (१^२ + २^२),$$

$$१८ = २ (१^२ + २^२ + २^२),\ ३६ = २ (१^२ + २^२ + २^२ + ३^२)\ इत्यादि।$$

इस श्रेणी को रीडबर्ग-श्रेणी (Rydberg's series) कहा जाता है। इस श्रेणी के अनुसार हीलियम परमाणु में पहली परिधि पर २ ऋणाणु हैं। नेओन के १० ऋणाणु में से पहली परिधि पर २, और दूसरी पर ८ हैं। आर्गन परमाणु की पहली परिधि पर २, दूसरी पर ८, और तीसरी परिधि पर भी ८ ऋणाणु हैं। इसी प्रकार अन्यों की भी रचना समझी जा सकती है।

रीडबर्ग श्रेणी ऋणाणु-विन्यास का सच्चा चित्रण नहीं करती। वस्तुतः शून्य समूह के तत्वों के ऋणाणुओं का विन्यास भिन्न-भिन्न परिधियों या कक्षों (Shell) में निम्न प्रकार है—

परिधि	१	२	३	४	५	६
२ हीलियम	२					
१० नेओन	२	८				
१८ आर्गन	२	८	८			
३६ क्रुप्टन	२	८	१८	८		
५४ ज़ीनन	२	८	१८	१८	८	
८६ रेडन (निटन)	२	८	१८	३२	१८	८

इस विन्यास को देखने से पता चलता है कि इन तत्वों में से प्रत्येक की बाह्यतम परिधि पर ८-८ ऋणाणु हैं। वस्तुतः प्रत्येक परिधि पर अधिकतम कितने ऋणाणु रह सकते हैं, यह बात नीचे की श्रेणी से व्यक्त होती है।

$$ल = २ (१^{२} + २^{२} + ३^{२} + ४^{२} + \ldots\ldots)$$

चित्र २१

अर्थात् पहली परिधि पर अधिकतम २ ऋणाणु स्थित रह सकते हैं, दूसरी पर ८, तीसरी पर १८, और चौथी पर ३२। पर यह संख्या अधिकतम ऋणाणुओं की है। पर साथ ही, ऋणाणु विन्यास के संबंध में एक दूसरा भी नियम है। वह यह है कि "**किसी परिधि पर स्थिर रह सकने वाले ऋणाणुओं की "अधिकतम" संख्या कुछ भी क्यों न हो, जब तक यह परिधि "बाह्यतम" परिधि है, इस पर ८ से अधिक ऋणाणु नहीं होंगे।**"

उदाहरणतः तीसरी परिधि पर उपर्युक्त श्रेणी के अनुसार १८ ऋणाणु रह सकते हैं, पर यदि किसी परमाणु में ३ ही परिधियाँ हैं, और यह तीसरी परिधि ही बाह्यतम परिधि है, तो इसमें ८ ऋणाणु से अधिक नहीं रहेंगे (**देखो आर्गन**)। पर यदि अब १ ऋणाणु भी चौथी परिधि में आ जाय, तो तीसरी परिधि में अब और ऋणाणु बढ़ाये जा सकते हैं, जब तक कि यह संख्या १८ न हो जाय। क्रुप्टन में तीसरी परिधि संतृप्त है, अर्थात् पूरे १८ ऋणाणु हैं।

एक ही परिधि के सब ऋणाणुओं का तल या स्तर (level) एक नहीं होता। स्तर के अनुसार ४ भेद और किये गये हैं, जिन्हें s, p, d और f [1] अक्षरों से सूचित करते हैं। प्रत्येक परिधि के प्रथम २ ऋणाणु s-स्तर के माने जाते हैं, फिर बाद के २+४=६ ऋणाणु p-स्तर के, और फिर बाद के ६+४=१० ऋणाणु d स्तर के और फिर १०+४=१४ ऋणाणु f स्तर के माने जाते हैं। इस प्रकार चौथी परिधि के ३२ ऋणाणुओं में से पहले दो s स्तर के माने जायँगे। इन्हें हम s^2 लिखेंगे, और क्योंकि ये ४थी परिधि के हैं, हम इन्हें $४s^2$ लिख सकते हैं। आगे के ६ ऋणाणु p-स्तर के हैं, इन्हें $p^६$ लिखेंगे, और क्योंकि ४ थी परिधि पर हैं, अतः $४p^६$ लिखेंगे। फिर १० ऋणाणु d-स्तर के होंगे, जिन्हें हम $४d^{१०}$ लिखेंगे। शेष f-स्तर के १४ ऋणाणु होंगे ($४f^{१४}$)। इस प्रकार ४ थी परिधि के ३२ ऋणाणु निम्न प्रकार वर्गीकृत होंगे—

$$४s^२, ४p^६, ४d^{१०}, ४f^{१४}$$

इसी प्रकार अन्य परिधियों के ऋणाणुओं का विन्यास समझना चाहिये।

इस पद्धति के आधार पर शून्यसमूह के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम

---

१ s का अर्थ sharp (तीव्र, त); p अर्थ principal (मुख्य, म); d का अर्थ diffused (प्रकीर्ण, प) और f का अर्थ fundamental (वास्तविक, व) है। पर इन नामों का कोई महत्त्व नहीं रह गया है।

तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम

तत्त्व	परमाणु संख्या	१	२		३			४				५			६			७
		s त	s त	p म	s त	p म	d प	s त	p म	d प	f व	s त	p म	d प	s त	p म	d प	s त
H	१	१																
He	२	२																
Li	३	२	१															
Be	४	२	२															
B	५	२	२	१														
C	६	२	२	२														
N	७	२	२	३														
O	८	२	२	४														
F	९	२	२	५														
Ne	१०	२	२	६														
Na	११	२	२	६	१													

Mg	१२	२	२	६	२													
Al	१३	२	२	६	२	१												
Si	१४	२	२	६	२	२												
P	१५	२	२	६	२	३												
S	१६	२	२	६	२	४												
Cl	१७	२	२	६	२	५												
A	१८	२	२	६	२	६												
K	१९	२	२	६	२	६		१										
Ca	२०	२	२	६	२	६		२										
Sc	२१	२	२	६	२	६	१	२										
Ti	२२	२	२	६	२	६	२	२										
V	२३	२	२	६	२	६	३	२										
Cr	२४	२	२	६	२	६	५	१										
Mn	२५	२	२	६	२	६	५	२										
Fe	२६	२	२	६	२	६	६	२										
Co	२७	२	२	६	२	६	७	२										
Ni	२८	२	२	६	२	६	८	२										
Cu	२९	२	२	६	२	६	१०	१										

तत्त्व	परमाणु संख्या	१	२		३			४				५			६			७
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	p	d	s
		त	त	म	त	म	प	त	म	प	व	त	म	प	त	म	प	त
Zn	३०	२	२	६	२	६	१०	२										
Ga	३१	२	२	६	२	६	१०	२	१									
Ge	३२	२	२	६	२	६	१०	२	२									
As	३३	२	२	६	२	६	१०	२	३									
Rb	३४	२	२	६	२	६	१०	२	४									
Se	३५	२	२	६	२	६	१०	२	५									
Br	३६	२	२	६	२	६	१०	२	६									
Rb																		
Kr	३७	२	२	६	२	६	१०	२	६			१						
Sr	३८	२	२	६	२	६	१०	२	६			२						
Y	३९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१		२						
Zr	४०	२	२	६	२	६	१०	२	६	२		२						
Nb	४१	२	२	६	२	६	१०	२	६	४		१						
Mo	४२	२	२	६	२	६	१०	२	६	५		१						
Ma	४३	२	२	६	२	६	१०	२	६	६		१						

Ru	४४	२	२	६	२	६	१०	२	६	७		१						
Rb	४५	२	२	६	२	६	१०	२	६	८		१						
Pd	४६	२	२	६	२	६	१०	२	६	९		१						
Ag	४७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		१						
Cd	४८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२						
In	४९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	१					
Sn	५०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	२					
Sb	५१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	३					
Te	५२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	४					
I	५३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	५					
Xe	५४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६					
Cs	५५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६		१			
Ba	५६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६		२			
La	५७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६	१	२			
Ce	५८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१	२	६	१	२			
Pr	५९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	२	६	१	२			
Nd	६०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	३	२	६	१	२			
Il	६१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	४	२	६	१	२			

तत्त्व	परमाणु संख्या	१	२		३			४				५			६			७
		s त	s त	p म	s त	p म	d प	s त	p म	d प	f व	s त	p म	d प	s त	p म	d प	s त
Sa	६२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	५	२	६	१	२			
Eu	६३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	६	२	६	१	२			
Gd	६४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	७	२	६	१	२			
Tb	६५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	८	२	६	१	२			
Ds	६६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	९	२	६	१	२			
Ho	६७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१०	२	६	१	२			
Er	६८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	११	२	६	१	२			
Tm	६९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१२	२	६	१	२			
Yb	७०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१३	२	६	१	२			
Lu	७१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१	२			
Hf	७२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	२	२			
Ta	७३	२	२	६		६	१०	२	६	१०	१४	२	६	३	२			
W	७४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	४	२			
Re	७५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	५	२			
Os	७६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	६	२			

Ir	७७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	७	२			
Pt	७८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	८	२			
Au	७९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	१			
Hg	८०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२			
TI	८१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	१		
Pb	८२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	२		
Bi	८३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	३		
Po	८४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	४		
Eka-I	८५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	५		
Nt	८६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६		
Eka-Cs	८७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६		१
Ra	८८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६		२
Ac	८९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	१	२
Th	९०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	३	१
U-X	९१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	४	१
U	९२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	५	१

निम्न प्रकार चित्रित किया जा सकता है—

हीलियम (२)—१ s^2

नेश्रोन (१०)—१ s^2. २ s^2. २ p^6

श्रार्गन (१८)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6

क्रुप्टन (३६)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p_6

ज़ीनन (५४)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^{10}. ५ s^2. ५ p^6

निटन (८६)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2 ४ p^6. ४ d^{10}. ४ f^{14}. ५ s^2. ५ p^6. ५ d^{10}. ६ s^2. ६ p^6

तत्त्व-परिवर्तन के कुछ प्रारम्भिक प्रयोग

यह अभी कहा जा चुका है कि रेडियम-धर्मा पदार्थों के केन्द्र में से एलफा श्रौर बीटा कणों का विसर्जन होता रहता है। प्रश्न यह है कि क्या ये एलफा कण अन्य तत्त्वों के केन्द्र में प्रविष्ट होकर परिवर्तन उत्पन्न कर सकते हैं? ये परिवर्तन दो प्रकार के होंगे—एक तो यह कि किसी तत्त्व के केन्द्र में एक एलफा कण संयुक्त होकर एक नया भारी केन्द्र बन जायगा। श्रौर दूसरी बात यह भी हो सकती है कि यह नया बना हुश्रा भारी केन्द्र फिर नए प्रकार से विभाजित हो जाय श्रौर कोई दूसरा केन्द्र बने। दोनों ही प्रकार से एक तत्त्व किसी न-किसी दूसरे तत्त्व में परिणत हो जायगा। नये तत्त्व की परमाणुसंख्या का पता चलने पर ज्ञात हो जायगा कि इस नये तत्त्व का क्या नाम है।

सर विलियम रैमज़े (Ramsay) का ध्यान तत्त्व-परिवर्तन की श्रोर सन् १९०७ के लगभग गया। उन्होंने निटन (रेडन) का प्रभाव तूतिये (ताम्रसलफेट) के विलयन पर देखना चाहा। उन्हें श्राशा थी कि प्रक्रिया में उन्हें ताँबा मिलेगा। पर प्रयोग के अनन्तर उन्हें ताँबा श्रौर हीलियम तो न मिला, पर नेश्रोन श्रौर श्रार्गन गैसें मिलीं, श्रौर साथ ही साथ लीथियम तत्त्व भी मिला। बाद को सन् १९०८ में भी केमरन (Cameron) श्रौर रैमज़े ने इसी प्रयोग को दोहराया, श्रौर उन्हें वैसे ही परिणाम मिले। रैमज़े ने यह भी देखा कि थोरियम नाइट्रेट श्रौर ज़रकोनियम नाइट्रेट के विलयनों पर यदि निटन का प्रभाव देखा जाय तो कार्बन श्रॉक्साइड श्रौर लीथियम बनते हैं। इस प्रकार निटन के प्रभाव से तत्त्व परिवर्तन संभव हो जाता है। बाद को श्रीमती क्युरी, श्रौर ग्लेडिश (Gleditsch) ने श्रौर रथरफोर्ड (Ruther-

ford) और रायड्स (Royds) ने रैमज़े के इन प्रयोगों को दोहराया, पर उन्हें सन्तोषजनक फल न मिले, और तत्त्व परिवर्तन की संभावना संदिग्ध ही रही।

सन् १९१३ में कौली (Collie) और पेटरसन (Patterson) ने शुद्ध फ्लोरस्पार (कैलसियम फ्लोराइड) पर कैथोड किरणों द्वारा आक्रमण किया। प्रक्रिया में उन्हें हाइड्रोजन परौक्साइड और कार्बन द्विऑक्साइड मिले। साथ ही-साथ नेऑन के भी कुछ चिह्न मिले। काँच की ऊन (Glass wool) पर प्रयोग करने पर ऐसे ही फल मिले। पर बहुत कुछ संभव है कि नेऑन गैस कहीं बाहर से आगई हो, अथवा अशुद्धि के रूप में पूर्व से ही विद्यमान हो। कौली ने (१९१४)यूरेनियम चूर्ण और हाइड्रोजन गैस को साथ साथ विद्युत् विसर्ग के अन्दर प्रभावित किया, और उनका कहना है कि उन्हें इस प्रकार हीलियम और नेऑन गैसें मिलीं। पर सौडी (Soddy), मैकञ्जी (Mackenzie), स्ट्रट (Strutt), मरटन (Merton) आदि वैज्ञानिक कौली के उपर्युक्त प्रयोगों को न दोहरा पाये और तत्त्व-परिवर्तन की बात सन्दिग्ध ही रह गई। इधर सन् १९२६ में मीथे (Miethe) ने जर्मनी में यह घोषणा की कि वह पारे को सोने में परिवर्तित करने में सफल हुआ है। पर बाद को हाबर (Haber) आदि ने यह प्रदर्शित किया कि जिस पारे का मीथे ने प्रयोग किया था उसमें पूर्व से ही स्वर्ण के सूक्ष्मकण विद्यमान थे।

तत्त्व-विच्छेद के साधन

इसमें तो सन्देह नहीं कि परमाणु के धनकेन्द्र तक पहुँचना अति दुष्कर है, और इसीलिए यह सम्भव नहीं है कि पारसमणि के सदृश किसी पत्थर के स्पर्श मात्र से लोहा सोने में परिणत हो जाय। पर हाँ, आजकल तो पारस के चार रूप विद्यमान हैं, जिनकी सहायता से एक तत्व का दूसरे तत्त्व में परिणत होना संभव हो गया है :—

१—किसी तत्त्व के केन्द्र को प्रोटोन कणों द्वारा आक्रमित करके।

२—किसी तत्त्व के केन्द्र को एलफा कणों द्वारा आक्रमित करके।

३—किसी तत्त्व के केन्द्र को न्यूट्रोन द्वारा आक्रमित करके।

४—किसी तत्त्व के केन्द्र को डूटेरोन द्वारा आक्रमित करके।

तत्त्व विच्छेद के ये चार साधन सुलभ हैं। हम इनके द्वारा किये गये प्रयोगों का सूक्ष्म उल्लेख यहाँ करेंगे।

प्रोटोन कणों द्वारा तत्त्व-विच्छेद

जब विद्युत् की सहायता से हाइड्रोजन परमाणु की परिधि पर घूमनेवाला

ऋणाणु पृथक् हो जाता है तो वैद्युत् हाइड्रोजन परमाणु प्राप्त होता है। इसे ही प्रोटोन कहते हैं। इसका भार हाइड्रोजन परमाणु के समान ही १.००७२ होता है। सन् १९३२ में कौक्रोफ्ट (Cockroft) और वाल्टन (Walton) ने एक सुन्दर आयोजना प्रस्तुत की जिसकी सहायता से अति तीव्र गति वाले प्रोटोनों का समूह प्राप्त होना संभव हो गया। एक विसर्गनलिका (Discharge tube) में हाइड्रोजन लिया गया और ६,००,००० वोल्ट विभव-भेद पर विद्युत् विसर्ग प्रवाहित किया गया। इस विधि से अति तीव्रगामी प्रोटोनकण प्राप्त हुए। इनके मार्ग में धातु तत्त्वों को रख कर प्रयोग किये गये।

जब लीथियम ऑक्साइड पर प्रोटोन कणों ने आक्रमण किया, तो ज़िंक-सलफाइड के परदे पर कुछ आभायें इस प्रकार की मिलीं जो विकीर्णित प्रोटोनों की कमी के कारण नहीं हो सकती थीं। सबसे पहले २५०००० वोल्ट पर प्रयोग किये गये, पर ज्यों ही वोल्टन बढ़ाया गया, परदे पर की आभाओं की मात्रा बढ़ने लगी। पहले तो प्रति १०^{९} प्रोटोनों के लिये १ आभा थी पर वोल्टन दुगुना करने पर इनकी संख्या दस गुनी हो गई। इन नये कणों की सीमा* (range) प्रोटोनों की सीमा से अधिक है, और वोल्टन के घटाने-बढ़ाने से इस सीमा में कोई अन्तर नहीं आता। इन आभाओं को देखकर और इनके पथ-चित्रों के रूप के आधार पर यह कहा जा सकता है कि ये एलफा कण हैं। पर ये एलफा कण कहाँ से आये? निश्चय है कि लीथियम तत्त्व और प्रोटोनों के संयोग से ये बने होंगे। हम इस प्रक्रिया को इस प्रकार सूचित कर सकते हैं।

$$^{7}Li_{3} + {}^{1}H_{1} = {}^{4}He_{2} + {}^{4}He_{2} + E$$

[तत्त्व संकेत के ऊपर लगी हुई बाईं ओर वाली संख्या परमाणुभार बताती है और नीचे दाहिनी ओर को लगी हुई संख्या 'परमाणु संख्या'। समीकरण के दोनों ओर, न केवल परमाणुभारों का योग बराबर होना चाहिये, प्रत्युत परमाणु-संख्याओं का भी।] इस प्रकार लीथियम पहले प्रोटोन से संयुक्त हो गया जिससे परमाणुभार दोनों का मिलकर ८

* ये वैद्युतकण अपने स्रोत से कुछ आगे चल कर शिथिल पड़ जाते हैं, क्योंकि मार्ग में स्थित पदार्थों को ये अपनी शक्ति बाँटने लगते हैं। जब बिल्कुल शिथिल हो जाते हैं, तो फिर ऋणाणुओं से संयुक्त होकर विद्युत्-विहीन हो जाते हैं। "सीमा" इसी दूरी का नाम है, जो स्रोत और शिथिल-विन्दु के बीच में स्थित है।

और परमाणु-संख्या ४ हो गई। पर बाद को ये संयुक्ताणु दो हीलियम परमाणुओं में विभाजित हो गये। वैद्युत्-हिमजनाणुओं का नाम ही एलफा-कण है। इस प्रयोग से यह स्पष्ट हो गया कि लीथियम हीलियम तत्त्व में परिणत हो सकता है। इस विच्छेद प्रक्रिया में १७.२ × १०^६ ऋणाणु-वोल्ट शक्ति विसर्जित होती है जैसा कि इन एलफाकणों की "सीमा" से स्पष्ट है। ऊपर के समीकरण से भी हिसाब लगाने पर इतने के लगभग ही शक्ति विसर्जित होनी चाहिये—

लीथियम का परमाणुभार = ७·०१०४
प्रोटोन का भार = १·००७२

८·०१७६

हीलियम के २ परमाणुओं का भार = २ × ४.००१०६
= ८·००२१२

अतः समीकरण के दोनों ओर भारों का अन्तर
= ८·०१७६—८·००२१२
= ०·०१५४८

इतने भार का अन्तर १४·४ × १०^६ ऋणाणु-वोल्ट के बराबर होता है। इस प्रकार प्रयोग द्वारा विसर्जित शक्ति और हिसाब द्वारा निकाली गई शक्ति दोनों बहुत कुछ बराबर हैं। इससे स्पष्ट है कि हमारी यह कल्पना ठीक है कि लीथियम के परमाणु प्रोटोनों के संघर्ष से हीलियम परमाणु में परिणत हो गये हैं।

बोरन परमाणुओं से भी एलफा-कण इसी प्रकार निकलते हैं—

$$^{11}B_5 + {}^1H_1 = 3\ {}^4He_2$$

कोक्रोफ्ट और वाल्टन का विचार है कि बोरन और प्रोटोनों के संघर्ष से बेरीलियम कण भी बनते हैं। यदि ऐसा है तो समीकरण निम्न प्रकार होगा—

$$^{11}B_5 + {}^1H_1 = {}^4He_2 + {}^8Be_4$$

बेरीलियम का परमाणुभार ८ और परमाणु संख्या ४ है।

कैलसियम क्लोराइड के क्लोरीन परमाणुओं का भी प्रोटोनों से विच्छेद हो जाता है। विच्छेद के अनन्तर न केवल हीलियम ही प्राप्त होता है, प्रत्युत ऑक्सीजन भी मिलता है।

$$^{19}F_9 + {}^1H_1 = {}^4He_2 + {}^{16}O_8$$

बेरीलियम, सोडियम, पोटैसियम, लोह, निकेल, ताँबा आदि धातु पर प्रोटोनों का बहुत कम प्रभाव देखा गया है। कम-से-कम इतना तो स्पष्ट ही है कि प्रोटोनों के संघर्ष से परमाणुओं के धनकेन्द्र का विच्छेद हो जाता है और एक तत्त्व किसी दूसरे तत्त्व में परिणत हो जाता है।

एलफा कणों द्वारा तत्त्व-विच्छेद

एलफा कणों की सहायता से तत्त्वों के विच्छेद का इतिहास कुछ पुराना सा है। सन् १६१६ में रथरफोर्ड (Rutherford) ने यह देखा कि रेडियम बी और सी के मिश्रण में से निकले हुये एलफा कणों को नाइट्रोजन गैस में से

चित्र २३—लार्ड रथरफोर्ड (१८७१-१६३७)

प्रवाहित किया जाय और फिर ज़िंक सलफाइड के परदे पर परीक्षा की जाय तो इस प्रकार की आभाएँ मिलेंगी जो लम्बी सीमावाले नये कणों की सूचक हैं। बाद को यह भी पता चला कि इन नये कणों पर १ धनात्मक संचार है और इनका भार भी १ है अर्थात् नाइट्रोजन और एलफा कणों के संघर्ष में प्रोटोनों की उत्पत्ति होती है। ये प्रोटोन कहाँ से आये ? प्रयोग करके देखा गया कि नाइट्रोजन में अशुद्धि के रूप में स्थित हाइड्रोजन के कारण ये

नहीं हो सकते। ये दो प्रकार से ही उत्पन्न हो सकते हैं। या तो नाइट्रोजन के धनकेन्द्रों का एलफा कणों से भौतिक विच्छेद मात्र हुआ है—

$$^{14}N_7 = {}^1H_1 + {}^{13}C_6$$

इस प्रक्रिया में नाइट्रोजन परमाणु एक प्रोटोन और एक ऐसे कार्बन में परिणत होता है जिसका परमाणुभार १३ है।

[यह कार्बन साधारण १२ भार वाले कार्बन का दूसरा समस्थानिक (Isotope) है।]

दूसरी बात यह भी हो सकती है कि एलफाकण पहले नाइट्रोजन से संयुक्त हुआ हो और बाद को विच्छेद हुआ हो।

$$^{14}N_7 + {}^4He_2 = {}^1H_1 + {}^{17}O_8$$

ऐसी अवस्था में प्रोटोनों के साथ-साथ १७ भारवाले ऑक्सीजन समस्थानिक की भी उत्पत्ति मानी जायगी। बाद को ब्लैकेट (Blackett) ने १६२५ में और हार्किन्स (Harkins) ने १९२८ में यह स्पष्ट सिद्ध कर दिया कि संघर्ष की यह प्रक्रिया दूसरे प्रकार की है जिसमें ऑक्सीजन (भार १७) की उत्पत्ति होती है।

चित्र २४—नाइट्रोजन का केन्द्र विच्छेदन

$$^{14}N_7 + {}^4He_2 = {}^{17}O_8 + {}^1H_1$$

(दाहिनी ओर की अन्तिमरेखा में त्रिशूल सी आकृति में बायीं हलकी रेखा हाइड्रोजन का मार्ग है, और दाहिनी मोटी रेखा नये ऑक्सीजन का।)

इसी प्रकार जब एलफा कण बोरन परमाणुओं के संघर्ष में आते हैं तो प्रोटोनों के साथ कार्बन परमाणु (भार १३) की सृष्टि होती है जिसे इस प्रकार सूचित कर सकते हैं—

$$^{10}B_5 + {}^4He_2 = {}^1H_1 + {}^{13}C_6$$

न्यूट्रोन की उत्पत्ति

गत बीस वर्षों की खोजों में न्यूट्रोन (Neutron) की खोज बड़े ही महत्व की है। परमाणुओं के धर्न केन्द्र के विषय पर न्यूट्रोन बहुत अच्छा प्रकाश डालते हैं। सन् १९३० में बोथे और बेकर (Bothe and Becker) ने यह दर्शाया था कि यदि हलके भारवाले तत्वों का पोलोनियम से निकले हुए एलफा कणों द्वारा संघर्ष कराया जाय तो कुछ नई प्रकार की रश्मियाँ निकलती हैं, जो गामा किरणों के समान हैं। इनमें न तो धनात्मकता है और न ऋणात्मकता। बाद को जगद्विख्यात् मेडेम

चित्र २५ सर-जेम्स चैडविक (जन्म १८९१)

कुरी की पुत्री श्रीमती आइरीनकुरी-जोलिओ (Curie-Joliot) और दामाद जोलिओ (Joliot) ने (१६३१) एलफा कणों का संघर्ष बेरीलियम से कराया। इस संघर्ष से निकली हुई रश्मियों में यह गुण था कि यह गामा किरणों की अपेक्षा कहीं अधिक दूरी तक पदार्थों में प्रविष्ट हो सकती थीं। पर चैडविक महोदय (Chadwick) ने स्पष्ट रूप से इन रश्मियों के विषय में यह घोषणा की कि ये ऐसे कणों का समूह हैं जिनका भार तो प्रोटोन या वैद्युत्-हाइड्रोजन परमाणुओं के बराबर है पर इनमें न तो ऋणात्मकता है, और न धनात्मकता। इन्होंने इसका नाम न्यूट्रोन (शिथिलाणु) रक्खा। इन न्यूट्रोनों के सम्बन्ध में विस्तृत विवेचना करने का हमें यहाँ स्थान नहीं है। इतना कह देना ही समुचित होगा कि परमाणुओं के विच्छेद में न्यूट्रोन के स्वरूप ने बड़ी सहायता दी है। चैडविक ने न्यूट्रोनों के गुणों के विषय में यह कथन किया है कि—"सबसे महत्त्व का गुण इनमें यह है कि जिन पदार्थों में होकर ये प्रवाहित होते हैं, उनके परमाणुओं को ये गतिवान बना देते हैं, और इनमें अत्यधिक प्रवेशनीयता या भेदक शक्ति होती है। आवेगों (Momenta) का हिसाब लगाकर यह कहा जा सकता है कि इनका भार प्रोटोनों के भार के बराबर होता है, पर इनकी अधिक प्रवेशनीयता के आधार पर यह मानना पड़ता है कि इनमें कोई भी (ऋणात्मक या धनात्मक) वैद्युत्-आवेश नहीं है। पदार्थों में प्रविष्ट होने पर इनकी शक्ति में जो कमी आती है वह परमाणु-केन्द्र से संघर्ष के कारण है न, कि ऋणाणुओं से संघर्ष के कारण। ३×१०^९ सेंटीमेटर प्रति सैकण्ड गति वाला प्रोटोन वायु में १ फुट ही जाकर शक्ति-रहित हो जाता है, पर न्यूट्रोन तो ३००—४०० गज़ चलने के अनन्तर कहीं परमाणु केन्द्रों से एक बार टक्कर खावेगा और तब मीलों जाने के पश्चात् इसकी शक्ति नष्ट हो पावेगी।"

तत्त्वों के केन्द्रों में प्रोटोन और न्यूट्रोन होते हैं। तत्त्व का परमाणु-भार संख्या में अपने वैद्युत् आवेश के दुगुने से कुछ अधिक ही होता है, केन्द्रों में प्रोटोनों की अपेक्षा न्यूट्रोनों की संख्या अधिक होती है। जब किसी तत्त्व के केन्द्र से एलफा-कण टक्कर खाते हैं, तो पहले ही दोनों के संयोग से एक नया केन्द्र बनता है, और बाद को इस केन्द्र में से एक न्यूट्रोन मुक्त हो जाता है। अब जो नया तत्त्व बनता है, उसका वैद्युत्-आवेश पहले की अपेक्षा २ अधिक हो जाता है, और परमाणु-भार पहले की अपेक्षा ३ अधिक हो जाता है जैसा कि निम्न समीकरण से स्पष्ट है। बेरीलियम और एलफा कणों के संघर्ष से—

$$^{9}Be_{4} + {}^{4}He_{2} = {}^{12}C_{6} + {}^{1}n_{0}$$

इस प्रकार बेरीलियम तत्त्व से कार्बन तत्त्व बन गया। लीथियम, बोरोन, क्लोरीन, नेऑन, सोडियम, मेगनीसियम, ऐल्यूमिनियम तत्त्वों से भी इसी प्रकार न्यूट्रोन निकल सकते हैं। प्रक्रिया में नये तत्त्व इस प्रकार बनेंगे—

(१) लीथियम से बोरन—

$$^{7}Li_{3} + {}^{4}He_{2} = {}^{10}B_{5} + {}^{1}n_{0}$$

(२) बोरन से नाइट्रोजन—

$$^{11}B_{5} + {}^{4}He_{2} = {}^{14}N_{7} + {}^{1}n_{0}$$

(३) फ्लोरीन से सोडियम—

$$^{19}F_{9} + {}^{4}He_{2} = {}^{22}Na_{11} + {}^{1}n_{0}$$

कार्बन (१२), नाइट्रोजन (१४) या ऑक्सीजन (१६) से टक्कर खाने पर न्यूट्रोन उपर्युक्त विधि में नहीं बनते हैं।

हम ऊपर के किसी भी समीकरण के आधार पर न्यूट्रोन का भार निकाल सकते हैं। शक्ति का हिसाब लगाकर समीकरण इस प्रकार लिखा जावेगा। शक्ति को भार की इकाइयों में सापेक्षवाद के अनुसार परिणत कर लेना चाहिए।

$^{11}B_{5} + {}^{4}He_{2}$ + एलफा की शक्ति =

$^{14}N_{7}$ + नाइट्रोजन की शक्ति + $^{1}N_{0}$ + न्यूट्रोन की शक्ति

बोरन का भार = ११.००८२५

एलफा कण का भार = ४.००१०६

एलफा कण की शक्ति, भार की इकाइयों में = ०.००५६५

योग = १५.०१४९६

नाइट्रोजन का भार = १४.००४२

नाइट्रोजन की शक्ति = ०.०००६१

न्यूट्रोन की शक्ति = ०.००३५

योग = १४.००८३१

अतः न्यूट्रोन का भार = १५.०१४९६—१४.००८३१

= १.००६६५

अर्थात् न्यूट्रोन का भार = १.००६७ के लगभग है।

न्यूट्रोनों द्वारा परमाणु-विच्छेद

जिस प्रकार परमाणु-केन्द्रों और एलफाकणों के संघर्ष से न्यूट्रोन विसर्जित होते हैं, उसी प्रकार न्यूट्रोनों के संघर्ष से भी परमाणु-केन्द्र का विच्छेद किया जा सकता है। जब न्यूट्रोन किसी केन्द्र के साथ टक्कर खाता है, तो या तो वह पीछे की ओर उलट कर वापस चला जाता है, जैसे दो गेंदें टक्कर खाकर पीछे अलग-अलग हो जाती हैं, अथवा कभी केन्द्र से संयुक्त होकर न्यूट्रोन साथ-साथ चलने लगता है। इस दूसरे प्रकार की टक्करों में कभी-कभी दोनों के संयुक्त केन्द्र का विच्छेद हो जाता है, और नया तत्त्व बन जाता है। फेदर (Feather) महोदय ने इस प्रकार के कई प्रयोग किये। नाइट्रोजन से टक्कर लगने पर दो प्रकार के असर देखे गये हैं। एक प्रकार तो बोरन तत्त्व बनता है और एलफा-कण विसर्जित हो जाते हैं।

$$^{14}N_7 + {^1n_0} = {^{11}B_5} + {^4He_2}$$

पर दूसरे प्रकार की प्रक्रिया में न्यूट्रोन स्वयं परिवर्तित नहीं होता, वह टक्कर मार कर केन्द्र में से एक प्रोटोन पृथक् कर देता है—

$$^{14}N_7 + {^1n_0} = {^{13}C_6} + {^1H_1} + {^1n_0}$$

इस प्रक्रिया में १३ भार वाला समस्थानिक कार्बन बनता है। ऑक्सीजन और न्यूट्रोन के संघर्ष से भी यही कार्बन बनता है—

$$^{16}O_8 + {^1n_0} = {^{13}C_6} + {^4He_2}$$

एसीटिलीन के कार्बन से न्यूट्रोन बेरीलियम तत्त्व देता है—

$$^{12}C_6 + {^1n_0} = {^9Be_4} + {^4He_2}$$

न्यूट्रोनों की सहायता से कृत्रिम रेडियमधर्मा पदार्थों का भी संश्लेषण किया गया है जिसका उल्लेख आगे किया जावेगा।

धनाणु या पोज़ीट्रोन का अन्वेषण

इसमें सन्देह नहीं कि एलफा कण, प्रोटोन और न्यूट्रोन ये तीनों परमाणुओं के केन्द्र की व्यवस्था पर समुचित प्रकाश डालते हैं, पर धनात्मक विद्युत् के ये सूक्ष्मतम अंश नहीं कहे जासकते, ऋणाणुओं की तुलना में उपर्युक्त तीनों ही कहीं अधिक भारी हैं। इधर वैज्ञानिक निरन्तर इस चिन्ता में थे कि क्या उन्हें ऋणाणुओं के समान ही कोई अति सूक्ष्म धनाणु सत्ता भी प्राप्त हो सकती

है। न्यूट्रोन के अन्वेषण के अनन्तर धनाणुओं की विद्यमानता के स्पष्ट चिह्न दिखाई पड़ने लगे।

मिलीकन (Millikan) का नाम 'विश्व-रश्मि' या कॉस्मिक किरणों (Cosmic rays) के साथ सदा स्मरणीय रहेगा। ये कॉस्मिक किरणें आकाश के प्रत्येक स्थल में बहिर्जगत से प्रविष्ट हुआ करती हैं और विद्युत् प्रदर्शक यन्त्रों को अवैद्युत् किया करती हैं। इनकी प्रवेशनीयता बड़ी भयंकर होती है। मोटे-से-मोटे सीसे के टुकड़े भी इनके पथ में बाधा नहीं डालते हैं। इन विश्व रश्मियों के प्रयोगों ने ही धनाणुओं या पोज़ीट्रोनों (Positron) को जन्म दिया है। इनके आविष्कर्ता डा० एण्डरसन (Anderson) हैं, जिन्होंने सितम्बर १९३२ में इनके अस्तित्व की घोषणा की थी। केलीफोर्निया इन्स्टीट्यूट में एक बार ये विलसन के 'मेघयन्त्र' (Wilnos's Cloud Chamber) में कॉस्मिक किरणों के प्रभाव पर प्रयोग कर रहे थे। यह यंत्र १५००० गौस चुम्बकीय क्षेत्र में रक्खा गया था। प्रयोग में इन्होंने कुछ ऐसे चित्र लिये जिनमें से कुछ किरणों की वक्रतायें उस दिशा में थीं, जिनसे यह सूचित होता था कि इनमें धनात्मकता है। पर इन किरणों के मार्ग में जितना यापन होता था, उससे यह प्रकट होता था कि वह उतनी नहीं है, जितना कि धनात्मक प्रोटोनों या एलफा कणों के कारण होना चाहिये था। अतः ये नये कण धनात्मक होने पर भी प्रोटोन या एलफा कण न थे, प्रत्युत उनसे कहीं छोटे थे। एण्डरसन के प्रारम्भिक अनुमानों द्वारा इनका भार ऋणाणु के भार से २० गुना भारी माना गया (मार्च १९३३)।

बाद को ब्लैकेट और ओक्यालिनी (Blackett and Occhialini) ने केम्ब्रिज में इन प्रयोगों को दोहराया। इन्होंने चुम्बकीय क्षेत्र को कम कर दिया (२०००—३००० गौस), पर दो गाइगर-गणकों (Geiger counters) की सहायता से दो साथ-साथ फोटोग्राफ लेने की व्यवस्था की। यही नहीं, अप्रेल १९३३ में चैडविक, ब्लैकेट, ओक्यालिनी, कुरीजोलियो, माइटनर (Meitner), फिलिप आदि अनेक महोदयों ने यह भी घोषणा की कि जब बेरीलियम पर एलफा कणों का संघर्ष होता है, तो कुछ रश्मिएँ निकलती हैं और ये रश्मियें बाद को धनाणुओं को जन्म देती हैं। ऐसा प्रतीत होता है, कि गामा रश्मियें केन्द्रों से संघर्ष खाने पर धनाणु उत्पन्न कराती हैं अथवा स्वयं विभाजित होकर धनाणु दे देती हैं। कुरी और जोलियो का

विश्वास है, कि ऐल्यूमीनियम या बोरन धातुयें एलफा कणों के संघर्ष से एकदम धनाणु देती हैं।

अब यह तो स्पष्ट हो गया है कि धनाणुओं का भार वही है जो कि ऋणाणुओं का। भेद केवल वैद्युत्-अवस्था का है। एक में जितनी धनात्मकता है, दूसरे में उतनी ही ऋणात्मकता है। सम्भव है कि—

गामा किरण = धनाणु + ऋणाणु

धनाणु प्रकाश की गति से चलते हैं और इतनी तीव्र गति के कारण (आइन्सटाइन-लारेञ्ज सूत्र-Einstein-Lorenz के अनुसार) इनका भार अधिक प्रतीत होता है, पर स्थायी अवस्था में ये ऋणाणु के समान ही भार वाले हैं।

ड्यूटेरोनों से परमाणु-विच्छेद

सम्भवतः साधारण हाइड्रोजन के ४५०० भागों में एक भाग ऐसे भी हाइड्रोजन का विद्यमान है जिसका परमाणु भार १ नहीं, प्रत्युत २ है। इसकी विद्यमानता हाइड्रोजन के रश्मिचित्र के आधार पर सब से पहले सन् १९३३ में बेनब्रिज (Bainbridge) ने बतलायी थी, और बाद को वाशबर्न (Washburn) और यूरे (Urey) ने साधारण हाइड्रोजन में से इसे पृथक् किया। द्रव हाइड्रोजन के वाष्पीभूत करने पर अन्त में कुछ ऐसा हाइड्रोजन रह जाता है जिसमें भारी हाइड्रोजन पहले की अपेक्षा अधिक अनुपात में पाया जाता है। इन महोदयों ने पुरानी बिजली की बैटरियों के पानी की परीक्षा की, जिनमें जल का विद्युद्- विच्छेदन किया जाता था। दो-तीन वर्ष पुरानी बैटरियों के पानी में भारी हाइड्रोजन अधिक मात्रा में पाया गया। बाद को जी० एन० लेविस (Lewis) और मैकडानल्ड (Macdonald) ने पुरानी बैटरी से २० लीटर पानी लिया जिसमें थोड़ी क्षारीयता N/2 थी। निकेल धातु के ध्रुवों से २५० एम्पीयर धारा द्वारा इसका ९०% पानी उड़ा दिया गया। शेष के दशांश को कार्बन द्विऑक्साइड द्वारा शिथिल कर के फिर स्रवण किया गया। विद्युत् विच्छेदन और स्रवण की विधियों को कई बार दोहराया गया, और अन्त में ऐसा जल प्राप्त हुआ जिसके विद्युत्-विच्छेदन से ९९% 'भारी हाइड्रोजन' मिला।

इस 'भारी उदजन' के तीन नाम प्रसिद्ध हैं—

यूरे ने इसका नाम ड्यूटीरियम (Deuterium) दिया था, लेविस ने ड्यूटोन (Deuton) या ड्यूटेरोन (Deuteron) और रथरफोर्ड ने इसे डाइप्लोजन (Diplogen) कहा है।

'भारी पानी' के गुणों की विवेचना अन्यत्र की गई है।

जिस प्रकार वैद्युत्-हाइड्रोजन (Charged hydrogen atom) परमाणु को प्रोटोन कहते हैं उसी प्रकार वैद्युत्-'भारी हाइड्रोजन' परमाणु को ड्यूटेरोन (Deuteron) कहते हैं। ड्यूटेरोन का संकेत D या 'ड' है। वैद्युत् आवेश और परमाणुभार प्रदर्शित करने के लिए इसे $^{2}D_{1}$ या $^{२}ड_{१}$ लिख सकते हैं, अर्थात् ड्यूटेरोन का भार २ और धनात्मकता १ है। प्रोटोनों की सहायता से जिस प्रकार का परमाणु-विच्छेद होता है उसका उल्लेख हम पहले कर आये हैं।

लार्ड रथरफोर्ड (१६३४) का कथन है कि 'भारी हाइड्रोजन की खोज ने परमाणु-विच्छेद का एक ऐसा साधन हमें दिया है, जिससे हल्के तत्त्व अति कौतूहल-पूर्ण विधि से विच्छिन्न हो जाते हैं। यह सौभाग्य की बात है कि लगभग उसी समय जब प्रो० लेविस ड्यूटेरोन तैयार करने में समर्थ हुए, उसी विश्वविद्यालय में प्रो० लारेन्स (Lawrence) को एक ऐसी आयोजना में सफलता मिली, जिसकी सहायता से अतिवेग-वाले प्रोटोन और अन्य कण २० लाख वोल्ट शक्ति से संयुक्त प्राप्त हो सकते थे। जब हाइड्रोजन के स्थान में ड्यूटीरियम का प्रयोग किया गया तब उनसे ड्यूटेरोन (D^{+}) प्राप्त हुए जो लीथियम तत्त्व के परमाणु-विच्छेद में प्रोटोनों की अपेक्षा १० गुने अधिक प्रभावशाली थे।'

लीथियम तत्त्व के दो मुख्य समस्थानिक हैं जिनका भार ६ और ७ है। ड्यूटेरोन से दोनों समस्थानिकों का विच्छेद हो सकता है। जब ६ भार वाला समस्थानिक ड्यूटेरोन के संघर्ष में आता है, तब वैद्युत्-हीलियम (एलफाकण) के दो कण दो भिन्न दिशाओं में अतिवेग से प्रस्फुटित होने लगते हैं—

$$^{6}Li_{3} + {}^{2}D_{1} = {}^{4}He_{2} + {}^{4}He_{2}$$

७ भारवाले समस्थानिक पर भी ड्यूटेरोन का प्रभाव रथरफोर्ड और ओलिफेण्ट (Oliphant) ने देखा है। इनकी प्रक्रिया में एलफाकणों के अतिरिक्त न्यूट्रोन भी प्राप्त होता है—

$$^{7}Li_{3} + {}^{2}D_{1} = {}^{4}He_{2} + {}^{4}He_{2} + {}^{1}n_{0}$$

लोरेन्स ने अपने प्रयोगों-द्वारा दिखाया है कि डूटेरोन की टक्कर से एलफाकण और न्यूट्रोन ही नहीं, प्रत्युत कुछ तत्त्वों में प्रोटोन भी प्राप्त होते हैं।

रथरफोर्ड, हार्टक (Harteck) और ओलीफैंट ने केम्ब्रिज में अमोनियम क्लोराइड और अमोनियम सलफेट, जिनमें साधारण हाइड्रोजन के स्थान में भारी हाइड्रोजन कर दिया गया था, डूटेरोन का प्रभाव देखा। उनका कथन है कि प्रक्रिया में प्रोटोनों का अति तीव्र समूह विसर्जित हुआ। इतनी अधिक मात्रा में इतना वेगवान समूह और किसी प्रयोग में नहीं पाया गया था।

रथरफोर्ड का विश्वास है कि इन प्रक्रियाओं में कभी-कभी दो डूटेरोन कणों में परस्पर संयोग हो जाता है, और बाद को प्रोटोन निकलने लगता है। इसके साथ ही साथ त्रिगुण-हाइड्रोजन (ट्राइटियम Tritium) का बनना संभवनीय है।

$$^{2}D_{1} + {}^{2}D_{1} \longrightarrow {}^{4}He_{2} \longrightarrow {}^{3}H_{1} + {}^{1}H_{1}$$

और जब न्यूट्रोन निकलता हो तो ३ भार वाला हीलियम समस्थानिक भी बनता है—

$$^{2}D_{1} + {}^{2}D_{1} = {}^{4}He_{2} = {}^{3}He_{2} + {}^{1}n_{0}$$

कृत्रिम रेडियमधर्मा तत्व

फरवरी १९३४ में जोलियोट (Joliot) और इरीन क्युरी (Irene Curie) ने यह प्रकाशित किया कि जब ऐल्युमीनियम धातु के पत्र पर पोलोनियम-द्वारा विसर्जित एलफाकण आकर पड़ते हैं तो धनाणु (पोज़िट्रोन) निकलने लगते हैं। पर पोलोनियम के अलग हटा लेने पर इन धनाणुओं का निकलना बंद नहीं हो जाता है। ये कुछ समय तक और निकलते रहते हैं। तात्पर्य्य यह है कि धातुपत्र कुछ काल के लिए स्वयं रेडियम-धर्मा हो जाता है। बोरन से प्राप्त पदार्थ का 'अर्द्ध-जीवन-काल' (Half-life period) १४ मिनट, मेगनीसियम वाले का २ मिनट ३० सैकण्ड और ऐल्यूमीनियम वाले का ३ मिनट १५ सैकण्ड है।

ऐल्यूमीनियम पर एलफाकण का प्रभाव निम्न प्रकार होता है—

$$^{10}Al_{5} + {}^{4}He_{2} = {}^{13}N_{7} + {}^{1}n_{0}$$

१३ भारवाला नाइट्रोजन संभवतः रेडियम-धर्मा पदार्थ है। इसमें से एक धनाणु निकलने पर स्थायी कार्बन शेष रह जाता है—

$$^{13}N_7 = {}^{13}C_6 + \text{धनाणु}$$

इसी प्रकार ऐल्यूमीनियम द्वारा रेडियमधर्मा फॉसफोरस बनता है—

$$^{27}Al_{13} + {}^{4}He_2 = {}^{30}P_{15} + {}^{1}n_0$$

इन सब प्रक्रियाओं में न्यूट्रोन मुक्त होते हैं।

फर्मी प्रभाव और ९३ वां तत्त्व

कुछ वर्ष हुये फर्मी (Fermi) ने यह घोषणा की थी कि जब न्यूट्रोनों का संघर्ष यूरेनियम परमाणु से होता है तो धातु में रेडियमधर्म आ जाता है और इसमें से बीटा किरणें (ऋणाणु-समूह) निकलने लगती हैं। ऋणाणु के निकलने पर एक नया तत्त्व बन जाता है, जिसकी परमाणु-संख्या ९३ है। अब तक केवल ९२ तत्त्व ज्ञात थे, पर कृत्रिम विधि से बनाया गया यह ९३ वाँ तत्त्व है। इसके बनने का समीकरण इस भाँति है—

$$^{238}U_{92} + {}^{1}n_0 = {}^{239}x_{93} + \text{ऋणाणु}$$

प्रक्रिया से पूर्व ९२ धनात्मकता थी। एक ऋणाणु निकलने से धनात्मकता एक बढ़ गयी और ९३ परमाणु-संख्या का तत्त्व 'फर्मी-तत्त्व' बन गया जिसका संकेत हमने समीकरण में "x" दिया है।

फर्मी की घोषणा से पूर्व यह तत्त्व कहीं प्राकृतिक रूप में नहीं पाया गया। बाद को ऐसा पता लगा कि पिचब्लैण्डी में ९३ वाँ तत्त्व मिला है जिसके गुण मैसूरियम (४३) या रैनियम (७५) से मिलते-जुलते हैं।

प्रश्न

१. फ्लोजिस्टनवाद का संक्षिप्त विवरण लिखिये। लेव्वासिये के प्रयोगों से इस युग की इतिश्री किस प्रकार हुई?

२. डाल्टन का परमाणुवाद कणाद के परमाणुवाद पर अवलम्बित है—इस उक्ति के तथ्य की मीमांसा कीजिये। डाल्टन के परमाणुवाद की सूक्ष्म रूप-रेखा दीजिये।

३. कीमियागीरी के पुराने प्रयोगों का वर्णन दीजिये जिसमें शुद्ध धातुओं से बहुमूल्य धातुयें बनाने का प्रयास किया गया हो।

४. परमाणुभार निकालने की कुछ विधियाँ दीजिये।

५. रेडियम के समान पदार्थों से निकली हुई किरणों का विवरण दीजिये। इनसे रश्मिशक्तित्व की प्रक्रिया पर क्या प्रकाश पड़ता है? (पंजाब बी० एस-सी० १६४०)

६. परमाणुओं के विभाजन पर लार्ड रथरफोर्ड ने क्या कार्य्य किया? रथरफोर्ड के इस कार्य्य से परमाणु की रचना पर क्या प्रकाश पड़ता है? (प्रयाग बी० एस-सी० १६३१)

७. न्यूट्रोन और धनाणु की खोज का संक्षिप्त इतिहास लिखिये।

८. एक तत्त्व को दूसरे तत्त्व में किन-किन विधियों से परिवर्त्तित किया जा सकता है?

९. परमाणु संख्या किसे कहते हैं? निम्न तत्त्वों के परमाणुओं में ऋणाणु विन्यास चित्रित कीजिये—हीलियम, नाइट्रोजन, सोडियम, कैलसियम, क्लोरीन, आर्गन।

अध्याय ३

मैंडलीफ का आवर्त्त-संविभाग

[Periodic Classification of Elements]

धातु और अधातुवर्ग—रसायन-शास्त्र के अध्ययन में तत्त्वों के वर्गीकरण से सहायता मिली है। तत्त्वों के भौतिक और रासायनिक गुणों के आधारपर इनको वर्गों में विभाजित करने का प्रयास लगभग १८१६-१८२९ से आरंभ होता है। इस समय से पूर्व तत्त्वों को धातु, अधातु, और उपधातु तीन समूहों में बाँटा जाता था। धातु में लीथियम, सोडियम, पोटैसियम, मेगनीसियम के समान हलके तत्त्वों से लेकर सोना, चाँदी, ताँबा, पारा, प्लैटिनम, सीसा आदि के समान भारी घनत्व वाले तत्त्व तक रक्खे गये। अधातु वर्ग में हाइड्रोजन, ऑक्सीजन के समान गैस तत्त्व, ब्रोमीन और आयोडीन के समान वाष्पशील और कार्बन या सिलीकन के समान स्थायी अवाष्पशील तत्त्व तक सम्मिलित किये गये। उपधातु या अर्धधातु समूह में ऐसे तत्त्व रक्खे गये जिनमें धातु और अधातु दोनों के गुण विद्यमान थे जैसे आर्सेनिक, एंटिमनी, टेल्यूरियम आदि।

धातु वर्ग के तत्त्व भास्मिक ऑक्साइड बनाते हैं, खनिजाम्लों में ये बहुधा विलेय हैं, और घुलने पर हाइड्रोजन मुक्त करते हैं। ये तत्त्व हाइड्रोजन से कठिनता से ही संयुक्त होते हैं, और इस प्रकार बने हाइड्राइड अस्थायी अवाष्पशील पदार्थ ही हैं। पारे को छोड़ कर लगभग सभी धातु तत्त्व साधारण तापक्रम पर ठोस होते हैं, और बहुत ऊँचे तापक्रम पर ही बहुधा उड़ पाते हैं। धातु तत्त्व घनवर्धनीय एवं तन्य होते हैं—पीटने पर इनके पत्र बनते हैं और खींचने पर तार। इनके स्तर पर आभा या चमक होती है, जिसपर से रश्मियाँ प्रतिबिम्बित होती हैं। धातु तत्त्व ताप और बिजली के अच्छे संचालक हैं। इनकी विद्युत्-बाधा (अवरोध) तापक्रम बढ़ने पर बढ़ जाती है। वाष्प अवस्था में इनके अणु बहुधा एक परमाणुक होते हैं।

अधातु वर्ग के तत्त्व अम्लीय ऑक्साइड बनाते हैं। ये बहुधा खनिजाम्लों में नहीं घुलते। हाइड्रोजन के योग से स्थायी यौगिक बनाते हैं, जो बहुधा वाष्पशील होते हैं। ये साधारण तापक्रम पर गैस, ठोस या द्रव तीनों रूपों में पाये जाते

हैं। कार्बन, बोरन और सिलीकन को छोड़कर शेष सभी नीचे तापक्रम पर ही वाष्पशील हैं। इन अधातु तत्त्वों में घनवर्धनीयता या तन्यता विशेष रूप से नहीं पायी जाती। न इनके स्तर पर धातुओं की आभा ही होती है। ये ताप और विद्युत् के अच्छे संचालक नहीं हैं। इनकी विद्युत् बाधा तापक्रम बढ़ने पर कम होती है (कार्बन विद्युत् का अच्छा चालक है)। वाष्प अवस्था में इनके अणु बहुधा बहुपरमाणुक होते हैं।

डोबरीनर के त्रिक् समूह—डोबरीनर (Dobereiner) ने १८२० के लगभग तत्त्वों का अध्ययन करके यह देखा कि समान गुणों वाले तत्त्व तीन तीन के समूहों में पाये जाते हैं, जिन्हें त्रिक् (triad) कहते हैं। एक ही त्रिक् के तीनों तत्त्वों के परमाणुभार या तो लगभग परस्पर बराबर होते हैं, अथवा बीच वाले तत्त्व का परमाणुभार पहले और तीसरे तत्त्व का मध्यमान होता है—

समान परमाणुभार वाले त्रिक्—

(१)	लोहा	कोबल्ट	निकेल
	५५·८४	५८·९४	५८·६९
(२)	रुथेनियम	रोडियम	पैलेडियम
	१०१·७	१०२·९१	१०६·७
(३)	ऑसमियम	इरीडियम	प्लैटिनम
	१९०·२	१९३·१	१९५·२५

मध्यमान परमाणुभारवाले तत्त्व

(१)	कैलसियम	स्ट्रौंशियम	बेरियम
	४०·०८	८७·६३	१३७·३६

$\frac{1}{2}$ (कैलसियम + बेरियम) = $\frac{1}{2}$ (४०·०८ + १३७·३६)
= ८८·७२ = स्ट्रौंशियम

(२)	क्लोरीन	ब्रोमीन	आयोडीन
	३५·५	८०	१२७

$\frac{1}{2}$ (क्लोरीन + आयोडीन) = $\frac{1}{2}$ (३५·५ + १२७)
= ८१ = ब्रोमीन

(३) गन्धक	सेलेनियम	टेल्यूरियम
३२	७९	१२८

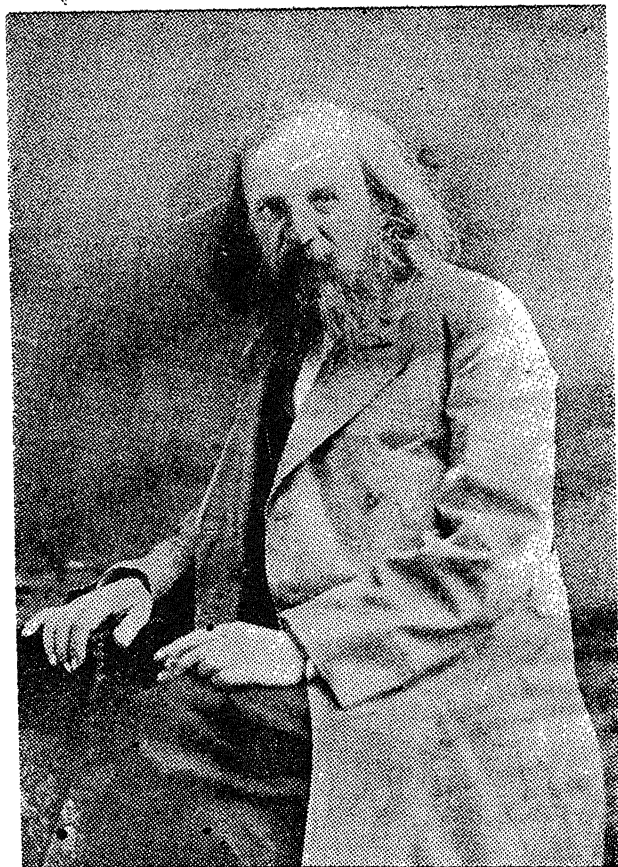
$\frac{1}{2}$ (गन्धक + टेल्यूरियम) = $\frac{1}{2}$ (३२ + १२८)
= ८० = सेलेनियम

न्यूलैंड्स के सप्तक समूह— डोबरीनर के त्रिक् समूह कुछ उपयोगी तो सिद्ध हुये, पर तत्त्वों के वर्गीकरण का पूरा उद्देश्य इनसे पूरा न हो सका। १८६१-१८६४ के लगभग न्यूलैंड्स (Newlands) नामक एक अंग्रेज वैज्ञानिक ने तत्त्वों को परमाणुभार के क्रम से वर्गीकृत करना आरम्भ किया। उसने एक के बाद एक क्रमशः गुरुतर परमाणुभारों की अपेक्षा से तत्त्वों को इस प्रकार रक्खा—

H	Li	Be	B	C	N	O
१	७	९	११	१२	१४	१६

इस प्रकार जब उसने ७ तत्त्व रख लिये तब ऑक्सीजन के आगे उसे आठवाँ तत्त्व क्लोरीन मिला, जो हाइड्रोजन के समान ही गैस था, नवाँ तत्त्व उसे सोडियम मिला जो लीथियम से मिलता जुलता था। अतः उसने आठवें तत्त्व से एक नयी पंक्ति आरम्भ की और इसके तत्त्वों को पहली पंक्ति के ठीक नीचे रखना आरंभ किया—

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
१९	२३	२४	२७	२८	३१	३२

गन्धक तक जब सात तत्त्व न्यूलैंड्स ने रख लिये, तो उसने देखा कि अब फिर आठवाँ तत्त्व क्लोरीन आता है, जो फ्लोरीन से मिलता जुलता है। यहाँ से उसने तीसरी पंक्ति आरंभ कर दी। उसे यह देख कर आश्चर्य हुआ कि क्लोरीन के बाद परमाणुभार के क्रम में पोटैसियम की बारी आती है, जो सोडियम से मिलता जुलता है। न्यूलैंड्स ने अपनी तीसरी पंक्ति सात तत्त्वों की निम्न प्रकार पूरी कर डाली—

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe
३५.५	३९	४०	५२	४८	५५	५६

यह याद रखना चाहिये कि मैंडलीफ के समय में सब तत्त्व ज्ञात न थे, और बहुतों के ठीक परमाणुभार भी नहीं मालूम थे (नहीं तो वह क्रोमियम के बाद टाइटेनियम को न रखता)। कैलसियम तक तो यह क्रम ठीक चला। पर न्यूलैंड्स को यह विश्वास हो गया कि वर्गीकरण में सात-सात तत्त्वों की पंक्तियाँ बनायी जा सकती हैं। प्रत्येक पंक्ति को एक सप्तक (octave) कहते हैं। न्यूलैंड्स ने सप्तक का यह विचार 'स र ग म प ध नि'—संगीत के सप्तक से लिया था। न्यूलैंड्स अपने सप्तक-सिद्धान्त के प्रति इतना पक्षपाती हो गया, कि उसने तत्त्वों के मुख्य गुणों की अवहेलना करके भी फॉसफोरस वर्ग में मैंगनीज़ को और गन्धक वर्ग में लोहे को रख दिया। स्पष्टतः यह वर्गीकरण अधिक महत्त्व का नहीं माना गया। इस सप्तक-सिद्धान्त का उपहास करते हुये फोस्टर (Foster) ने लंदन केमिकल सोसायटी के अधिवेशन में, १८६६ में यहाँ तक कह डाला कि न्यूलैंड्स यदि तत्त्वों के नामों के आद्यवर्ण के क्रम से भी वर्गीकरण कर डालें, तब भी कुछ न कुछ समान गुण मिल जायँगे। अस्तु, २१ वर्ष बाद रायल सोसायटी ने न्यूलैंड्स को परमाणुभार के आधार पर तत्त्वों के वर्गीकरण के उपलक्ष में डेवी-पदक प्रदान किया।

न्यूलैंड्स ने जिस समय वर्गीकरण का यह प्रयास किया था, लगभग उसी समय १८६२ में डि-चैंकोर्टो (de Chancourtois) ने भी परमाणुभार के क्रम से एक वर्गीकरण आरंभ किया था। उसने सर्पिल-कुंडली के चारों ओर क्रम से तत्त्वों को रखना आरंभ किया। प्रत्येक तत्त्व का स्थान परमाणु-भार के अनुपात में दूरी लेकर कुंडली पर रक्खा गया था। डि-चैंकोर्टो ने यह देखा कि ऐसा करने पर समान गुणवाले तत्त्व एक ही ऊर्ध्व रेखा में स्थान पा रहे हैं। वर्गीकरण के ये प्रयास अब केवल ऐतिहासिक महत्व के माने जाते हैं।

मैंडलीफ का आवर्त्तनियम—सन् १८६६ में रूस के प्रसिद्ध रसायनज्ञ मैंडलीफ (Mendeleeff) ने अपना आवर्त्तनियम घोषित किया—"तत्त्वों के भौतिक और रासायनिक गुण उनके परमाणुभारों के आवर्त्त फलक हैं।" मैंडलीफ़ ने भी न्यूलैंड्स के समान परमाणु-भारों के क्रम से तत्त्वों का वर्गीकरण आरम्भ किया, पर वह सप्तक-सिद्धान्त के प्रति अन्धविश्वासी न था, वर्गीकरण में उसने समान गुणों पर भी साथ-साथ ध्यान रक्खा। कहीं-कहीं तो उसे गुणों की समानता के समन्वय में परमाणुभार के क्रम की भी उपेक्षा करनी पड़ी। उदाहरणतः, आयोडीन का परमाणु भार (१२६.९२)

टेल्यूरियम के परमाणुभार (१२७.६१) से कम था, पर तब भी यह देखते हुये कि आयोडीन के रासायनिक गुण क्लोरीन के समान हैं, उसने टेल्यूरियम को पहले रक्खा और फिर आयोडीन को। इसी प्रकार उसने देखा कि निकेल के गुण ताँबे से मिलते जुलते हैं, अतः उसने लोहे के बाद कोबल्ट को रक्खा, और फिर निकेल को, यद्यपि निकेल का परमाणुभार कोबल्ट के परमाणुभार से कम था। मैंडलीफ ने तत्त्वों का जो वर्गीकरण किया, उसका नाम "आवर्त्तसंविभाग" है। इसकी विशेषता आगे व्यक्त की जायगी।

चित्र २६—मैंडलीफ (१८३४-१९०७)

मैंडलीफ के समय अनेक तत्त्वों का आविष्कार नहीं हुआ था। शून्य-समूह (हीलियम आदि निष्क्रिय गैसें) तो बिलकुल भी ज्ञात न था। अतः मैंडलीफ के समय की तैयार की गयी सारणी इस समय की सारणी से भिन्न है। हम आज कल की संशोधित सारणी का विवरण यहाँ देंगे।

(१) मैंडलीफ की पद्धति पर आजकल जो सारणी है उसमें ६ समूह हैं जो ऊर्ध्व रेखा में (ऊपर से नीचे) स्थित हैं। ये समूह क्रमशः शून्य समूह, प्रथम समूह, द्वितीय समूह, तृतीय समूह, चतुर्थ समूह, पंचम समूह, षष्ठ समूह, सप्तम समूह, और अष्टम समूह कहलाते हैं। अष्टम समूह को परिवर्त्तनीय समूह (Transitional group) भी कहते हैं।

(२) प्रथम समूह से लेकर सप्तम समूह तक का प्रत्येक समूह दो उपसमूहों में विभाजित है। इन्हें क—उपसमूह, और ख—उपसमूह कहते हैं। शून्य समूह और अष्टम समूह में कोई उपसमूह नहीं है।

(३) दायें से बायें को जाने वाली ७ अनुप्रस्थ श्रेणियाँ मैंडलीफ के संविभाग में हैं। पहली श्रेणी में केवल हाइड्रोजन और हीलियम हैं। दूसरी और तीसरी श्रेणी में ८-८ तत्त्व हैं। चौथी श्रेणी लम्बी है, जिसमें १८ तत्त्व हैं (पोटैसियम से क्रुप्टन तक)। पाँचवी श्रेणी में रुबीडियम से ज़ीनन तक फिर १८ तत्त्व हैं। छठी श्रेणी में सीज़ियम से रेडन (निटन) तक ३२ तत्त्व हैं। सातवीं श्रेणी में केवल ६ तत्त्व हैं। इस प्रकार इन सातों श्रेणियों में ६२ तत्त्व हैं।

(४) चौथी, पांचवीं, और छठी लम्बी श्रेणियों को दो-दो उपश्रेणियों में विभाजित करके सारणी में दिखाया गया है। पहली उपश्रेणी के तत्त्व बायीं ओर थोड़ा सा खिसका कर रक्खे गये हैं, और दूसरी उपश्रेणी के तत्त्व दाहिनी ओर थोड़ा सा खिसका कर रक्खे गये हैं। इस प्रकार खिसका कर रखने से समूहों के क—उपसमूह और ख—उपसमूह अच्छी तरह व्यक्त हो जाते हैं।

(५) अष्टम समूह में तीन-तीन तत्त्व (लगभग समान परमाणु भार वाले) एक-एक कोष्ठ में ही रख दिये गये हैं। ये तत्त्व ४,५,६ श्रेणियों की उपश्रेणियों के बीच में " संयोजक " का काम करते हैं।

(६) लैन्थेनम के बाद सीरियम (५८) से लेकर लुटेशियम (७१) तक के १४ तत्त्व ऊपर और नीचे के विभाग के बीच में पुल का काम करते हैं। ये सभी तत्त्व एक ही समूह के हैं। इन्हें तीसरे या चौथे समूह में रक्खा

जा सकता है। परमाणु भारों में थोड़ा-थोड़ा अन्तर है, पर भौतिक और रासायनिक गुणों में ये तत्त्व इतने समान हैं, कि सब को एक ही स्थान पर रखना पड़ता है। इन तत्त्वों के वर्ग को "दुष्प्राप्य पार्थिव" (Rare earths) नाम दिया गया है।

(७) अब तो आवर्त्त संविभाग के लगभग सभी तत्त्वों का (पूरे ९२ का) आविष्कार हो गया है। ८५ वां तत्त्व (एका-आयोडीन), ८७ वां तत्त्व (एका-सीज़ियम) और ९१ वां तत्त्व प्रोटोऐक्टीनियम बहुत सूक्ष्म अंशों में ही पाये गये हैं।

(८) ९२ वें तत्त्व यूरेनियम के बाद भी संविभाग में स्थान रिक्त हैं। ९३ वें, ९४ वें तत्त्व की भी कल्पना की जा चुकी है। इनमें से कुछ के कृत्रिम निर्माण के प्रमाण मिल चुके हैं। इन्हें यूरेनियमोत्तर तत्त्व (Transuranium elements) कहते हैं।

आवर्त्त संविभाग की विशेषतायें—(१) इस संविभाग से यह स्पष्ट है कि तत्त्वों के रासायनिक और भौतिक गुण उनके परमाणुभारों के आवर्त्त-फलक हैं, अर्थात् परमाणु भारों की अपेक्षा से यदि उत्तरोत्तर तत्त्वों को रक्खा जाय तो किसी विशेष स्थल से पूर्व के समान गुण वाले तत्त्व फिर से आने लगते हैं। इस घटना को 'आवर्त्तन' कहते हैं।

(२) समान गुण वाले तत्त्व या तो एक ही कोष्ठ में रक्खे गये हैं, जैसे लोहा, कोबल्ट और निकेल, या उनके परमाणुभार नियत अन्तर पर उपस्थित होते हैं जैसे क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन; कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम।

(३) एक समूह में (और एक ही उपसमूह में) रक्खे गये तत्त्वों की संयोज्यतायें भी एक ही हैं। प्रथम समूह के तत्त्व धनात्मक एक-संयोज्य (Monovalent) हैं, द्वितीय समूह के धनात्मक द्विसंयोज्य। चतुर्थ समूह तक यह धनात्मक संयोज्यता बढ़ती है। चतुर्थ में धनात्मक और ऋणात्मक दोनों संयोज्यतायें चार हो जाती हैं। चतुःसंयोज्य होने के कारण कार्बन इसीलिये CH_4 और CCL_4 दोनों प्रकार के यौगिक देता है। इसके बाद ऋणात्मक संयोज्यता प्रधान होने लगती हैं।

सप्तम समूह में ऋणात्मक संयोज्यता—१ हो जाती है।

समूह	०	१	२	३	४	५	६	७
संयोज्यता	०	+१	+२	+३	+४	+५,-३	+६,-२	+७,-१

(४) जो तत्त्व प्रकृति में बाहुल्य से पाये जाते हैं, वे अधिकतर न्यून परमाणु भार वाले हैं, जैसे हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, सोडियम, कैलसियम, गन्धक, फॉसफोरस आदि ।

(५) मैंडलीफ के आवर्त्त-संविभाग में किसी भी तत्त्व का स्थान ज्ञात हो जाय, तो उसके आसपास और ऊपर नीचे वाले तत्त्वों के गुणों को देख कर इस तत्त्व के गुणों का भी अनुमान लगाया जा सकता है ।

रसायन शास्त्र के अध्ययन में मैंडलीफ के इस वर्गीकरण का बहुत ही अधिक महत्त्व है । इस ग्रन्थ का प्रत्येक अध्याय इस बात की पुष्टि करेगा ।

संविभाग में रिक्त स्थल—मैंडलीफ के समय में सभी तत्त्वों का आविष्कार नहीं हो पाया था । मैंडलीफ ने यह देखा कि यदि परमाणुभार के आधार पर तत्त्वों का वर्गीकरण किया जाय और साथ-साथ तत्त्वों के गुणों पर भी ध्यान रक्खा जाय, तो संविभाग में अनेक कोष्ठ खाली रह जाते हैं । इन रिक्त स्थलों के आधार पर मैंडलीफ को यह विश्वास हो गया, कि अभी रसायनज्ञों को इन तत्त्वों की खोज करनी है । उसका यह विश्वास इतना दृढ़ था कि उसने कुछ रिक्त कोष्ठ वाले तत्त्वों के संभवनीय गुणों की भी कल्पना कर डाली ।

उदाहरणतः मैंडलीफ ने यह देखा कि तृतीय समूह में दो तत्त्वों का स्थान रिक्त है । इन दो अज्ञात तत्त्वों का नाम उसने **एका-ऐल्यूमीनियम** और **एका-बोरन** रक्खा । इसी प्रकार चतुर्थ समूह में एक रिक्त कोष्ठ था, इसके लिये मैंडलीफ ने **एका-सिलीकन** की कल्पना की । मैंडलीफ ने इन तत्त्वों के भौतिक और रासायनिक गुणों का अनुमान लगाया । उसका कहना था कि "एकासिलीकन" (जिसका रिक्त स्थान गैलियम और आर्सेनिक के बीच में चतुर्थ समूह में था) के गुण सिलीकन, वंग, गैलियम और आर्सेनिक इन चारों के बीच के होंगे । बाद को एक तत्त्व जर्मेनियम की खोज हुई । जब इस तत्त्व का पता लग गया और इसके गुणों की जाँच की गयी तो इसमें बिलकुल वे ही गुण पाये गये जिनकी भविष्यवाणी मैंडलीफ ने की थी । जर्मेनियम और एकासिलीकन के गुण तुलना के लिये नीचे दिये जाते हैं ।

एकासिलीकन, Es (१८७१) (मैंडलीफ का अनुमान)	जर्मेनियम, Ge (१८८६)
१. परमाणु भार ।७२	परमाणु भार ७२.६
२. आपेक्षिक घनत्व ५.५	आपेक्षिक घनत्व ५.४७
३. परमाणुक आयतन १३	परमाणुक आयतन १३.२
४. रंग मैला धूसर	रंग धूसर श्वेत
५. जलने पर श्वेत चूर्ण ऑक्साइड EsO_2	जलने पर श्वेत ऑक्साइड GeO_2
६. भाप को कठिनाई से विभाजित करेगा।	पानी को विभाजित नहीं करता।
७. अम्ल के साथ क्षीण प्रतिक्रिया होगी।	हाइड्राक्लोरिक ऐसिड से प्रतिकृत नहीं होता। अम्लराज से प्रतिक्रिया होती है।
८. क्षारों की विशेष प्रतिक्रिया नहीं होगी।	KOH घोल की प्रतिक्रिया नहीं होती। KOH के साथ गलाकर ऑक्सीकृत किया जा सकता है।
९. EsO_2 या EsK_2F_6 पर सोडियम के प्रभाव से धातु तत्त्व मिलेगा।	GeO_2 को कार्बन से अवकृत करने पर और GeK^2F_6 को सोडियम से प्रतिकृत करने पर तत्त्व मिलता है।
१०. EsO_2 का घनत्व ४.७ होगा। यह अग्निजित् पदार्थ है।	GeO_2 का घनत्व ४.७०३ है। यह अग्निजित् है।
११. $EsCl_4$ द्रव होगा, जिसका क्वथनांक १००° से कम होगा, और जिसका 0° पर घनत्व १.६ होगा।	$GeCl^4$ क्वथनांक ८६° है। १८° पर घनत्व १.८८७ है।
१२. EsF_4 फ्लोराइड गैस नहीं होगा।	$GeF_4 .3H_2O$ सफेद ठोस पदार्थ है।
१३. कार्बनिक धातु यौगिक, $Es(C_2H_5)_4$ का क्वथनांक १६०° और घनत्व ०.९६ होगा	$Ge(C_2H_5)_4$ यौगिक १६०° पर उबलता है। इसका घनत्व पानी के घनत्व से कुछ कम है।

मैंडलीफ ने जिस एका-ऐल्यूमीनियम की कल्पना की थी, उसके गुण गैलियम (१८७६) के गुणों से मिलते जुलते निकले । इसी प्रकार एकाबोरन के गुण स्कैंडियम (१८७९) के समान सिद्ध हुये । इसी प्रकार मैंगनीज़ के समय में सप्तम समूह में मैंडलीफ ने एकामैंगनीज़ और द्विमैंगनीज़ की कल्पना की थी। ये तत्त्व बाद को नोडक (Noddack) और टके (Tache) ने १९२५ और १९२७ में पता लगाये । इनका नाम मैसूरियम और रैनियम रक्खा गया ।

परमाणुभारों का संशोधन—मैंडलीफ के समय तत्वों के जो परमाणुभार ज्ञात थे, उनके आधार पर कई तत्वों का आवर्त्त संविभाग में स्थान ठीक नहीं बैठता था। इन तत्वों के गुण इन्हें अन्य कोष्ठकों में स्थान दे रहे थे। मैंडलीफ ने निश्चयपूर्वक यह विचार प्रस्तुत किया कि इन तत्वों के परमाणुभार ठीक नहीं हैं। बात यह थी कि तुल्यांक भार तो ठीक निकले थे, पर संयोज्यतायें ठीक प्रकार निश्चित नहीं की जा सकी थीं। इस लिये दुविधा थी।

इंडियम का उदाहरण लीजिये । इसका तुल्यांक भार ३७·७ था। यह खनिजों में यशद (जस्ता) के साथ पाया जाता है, अतः इसका ऑक्साइड Incop समझा गया जिसमें यह द्विशक्तिक है। पर यदि ऐसा है तो इसका परमाणुभार ३७·७ × २ = ७५·४ हुआ। गुणों और परमाणुभार के क्रम के अनुसार इसे द्वितीय समूह में यशद के बाद स्थान मिलना चाहिये, पर इस जगह के कोष्ठक में कोई स्थान खाली नहीं है। इस जगह स्ट्रौंशियम है ही। केवल परमाणु-भार के हिसाब से इसे आर्सेनिक और सेलेनियम के बीच में स्थान मिलना चाहिये। पर गुणों के आधार पर इस जगह इंडियम का रखना अनुचित था। मैंडलीफ ने यह घोषित किया कि इंडियम की संयोज्यता २ नहीं है बल्कि ३ है, और इसलिये परमाणुभार ३७·७ × ३ = ११३·१ होना चाहिये। बात यह थी कि इंडियम की फिटकरियां भी बनती थीं जो केवल त्रिसंयोज्य तत्वों से बना करती थीं। ऐसा करने पर इसे कैडमियम और वंग के बीच में स्थान मिलना चाहिये। वहाँ के कोष्ठक में स्थान भी रिक्त था। बाद के प्रयोगों से यह सिद्ध हुआ कि इंडियम का सच्चा परमाणुभार ११४·८ है। इस प्रकार मैंडलीफ का अनुमान

सच्चा निकला, और इंडियमका परमाणुभार आवर्त संविभाग के आधार पर ठीक ठीक निश्चय किया जा सका।

इसी प्रकार के संशोधन मैंडलीफ ने बेरीलियम, सीज़ियम, यूरेनियम और प्लैटिनम के परमाणुभारों में भी किये।

प्लैटिनम, ऑसमियम और इरीडियम के जो परमाणुभार उस समय ज्ञात थे उनके संबंध में मैंडलीफ ने कहा कि ये कुछ कम होने चाहिये। यह बात बाद को ठीक सिद्ध हुई।

	ऑसमियम	इरीडियम	प्लैटिनम
१८७० में	१९८·६	१९६·७	१९६·७
१९४० में	१९१·५	१९३·१	१९५·२३

इस प्रकार इन तीनों का क्रम भी जो १८७० में उलटा था, मैंडलीफ के नियमानुसार ठीक कर दिया गया।

मैंडलीफ ने यह भी कहा था कि आवर्त्त संविभाग में स्थिति देखते हुये आयोडीन का परमाणुभार टेल्यूरियम के परमाणुभार से अधिक होना चाहिये। पर मैंडलीफ की इस धारणा की पुष्टि न हो सकी। इस अपवाद को परमाणुसंख्या और समस्थानिकों के आधार पर हम समझने में समर्थ हुये हैं जैसा कि आगे दिखाया जायगा।

आवर्त्त संविभाग में अपवाद—आज कल के भी आवर्त्त संविभाग में परमाणुभारों के क्रम की दृष्टि से कई अपवाद पाये जाते हैं—

[१] आर्गन का परमाणुभार ३९·९४ है और पोटैसियम का ३९·०९६। अतः पोटैसियम को पहले स्थान मिलना चाहिये, और फिर आर्गन को। पर संविभाग में इनका उलटा है।

[२] टेल्यूरियम का परमाणुभार १२७·६१ है और आयोडीन का १२६·९२। इस क्रम से संविभाग में टेल्यूरियम के पहले आयोडीन होना चाहिये, पर है इसके उलटा।

[३] कोबल्ट का परमाणुभार ५८·९४ है और निकेल का ५८·६९। इस दृष्टि से निकेल को पहले रखना चाहिये और तब कोबल्ट को। पर नियम का यहाँ भी उल्लंघन है।

ये तीन अपवाद हैं। अब हम यह जानते हैं कि परमाणुभारों की अपेक्षा परमाणुसंख्या का अधिक महत्व है। संविभाग में तत्वों का क्रम परमाणुसंख्या के हिसाब से है। आर्गन की परमाणुसंख्या १८ है, और फिर पोटैसियम की १९; इसी प्रकार टेल्यूरियम की ५२ है और उसके आगे आयोडीन की परमाणुसंख्या ५३ है। कोबल्ट की परमाणुसंख्या २७ है, और उसके बाद निकेल को स्थान मिला है क्योंकि इसकी परमाणुसंख्या २८ है। परमाणुसंख्यायें एक्सरश्मियों के वर्णानुक्रम के आश्रय पर निश्चित की गयी हैं। अतः हम देखते हैं कि परमाणुसंख्या के आश्रय पर जिन तत्वों की स्थिति आवर्त्त संविभाग में अपवादस्वरूप समझी जाती थी, वह अब परमाणुसंख्या के आधार पर अपवाद नहीं रहती। मैंडलीफ के आवर्त्त नियम को अब हम संशोधित रूप में इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं—

"तत्त्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुण उन तत्त्वों की परमाणुसंख्या के आवर्त्त फलक हैं।"

आवर्त्त संविभाग और समस्थानिक—प्राउट (Prout) ने १८१५ में यह कल्पना प्रस्तुत की थी कि सभी तत्त्वों के परमाणुभार पूर्णसंख्या में होने चाहिये, न कि दशमलवों में। यह कल्पना क्लोरीन के सम्बन्ध में बिलकुल निकम्मी निकली। डेवी ने यथार्थ प्रयोगों द्वारा यह सिद्ध कर दिया कि क्लोरीन का परमाणुभार ३५.५ के लगभग है, और त्रुटियों की संभावना पर विचार रखते हुये भी यह परमाणुभार पूर्ण संख्या ३५ या ३६ नहीं माना जा सकता। प्राउट की यह भी कल्पना थी कि सभी तत्त्व हाइड्रोजन के संघट्टीकरण से बने हैं, और इसी लिये सब का परमाणुभार पूर्ण संख्या होगा।

प्राउट की कल्पना रसायन क्षेत्र से विलुप्त सी हो गयी पर जब से रेडियमधर्मा तत्त्वों पर कार्य्य आरम्भ हुआ, यह स्पष्ट होने लगा कि तत्त्वों के परमाणुभार भिन्न-भिन्न भी हो सकते हैं। रेडियमधर्मा खनिजों के निकट जो सीसा पाया जाता है, उसका परमाणुभार २१६.०८ से लेकर २०६.३४ तक मिलता है, पर सामान्यतः प्राप्त सीसे का परमाणुभार २०७.२१ है।

ऐसा क्यों है? अब हम यह जानते हैं, कि तत्त्वों की मुख्यता उसकी परमाणुसंख्या (Atomic number) है, न कि उसका परमाणुभार। एक परमाणुसंख्या होते हुये भी उसी तत्त्व के कई परमाणुभार हो सकते हैं।

हमारे साधारण सीसे में कुछ परमाणु ऐसे हैं जिनका परमाणुभार २०४ है, कुछ का २०६, कुछ का २०७ और कुछ का २०८ है, पर सब की परमाणु-संख्या ८२ ही है। तत्त्वों की परमाणुसंख्या यह निश्चय करती है, कि आवर्त्त संविभाग में उनका स्थान क्या है। एक ही तत्त्व के परमाणुभार कई हो सकते हैं। सभी परमाणुभार वाले ये तत्त्व आवर्त्त-संविभाग में एक ही स्थान पावेंगे। इन्हें इसी लिये समस्थानिक (Isotope) कहते हैं। सीसे के चार समस्थानिक प्रसिद्ध हैं, २०४,२०६,२०७ और २०८। साधारण सीसे में इनकी प्रतिशतता निम्न प्रकार है—

सीसा २०८—५०.१%
२०६—२८.३%
२०७—२०.१%
२०४— १.५%

इसी कारण साधारण सीसे का परमाणुभार २०७.२१ है।

समस्थानिकों के परमाणुभारों को **मात्रा-संख्या** (Mass number) भी कहते हैं। ये मात्रा-संख्यायें सदा पूर्ण संख्या होती हैं। इस प्रकार समस्थानिकों ने प्राउट की कल्पना को सच्चा सिद्ध कर दिया है। साधारण क्लोरीन का परमाणुभार ३५.४६ इसलिये है, कि इसमें ३५ मात्रा-संख्या वाला समस्थानिक ७६ प्रतिशत और ३७ मात्रा-संख्या वाला समस्थानिक २४ प्रतिशत है। इस अनुपात में दोनों समस्थानिक मिलने पर औसत परमाणुभार ३५.४६ देंगे।

समस्थानिकों की एक सारणी पीछे दी जा चुकी है। यहां कुछ मुख्य समस्थानिक प्रतिशतता सहित दिये जाते हैं।

तत्त्व	परमाणु संख्या	परमाणुभार	मात्रा-संख्या (समस्थानिक)	प्रतिशतता
हाइड्रोजन	१	१.००८	१	९९.९८
			२	०.०२
लीथियम	३	६.९४	६	७.९
			७	९२.१
कार्बन	६	१२.००	१२	९९.३
			१३	०.७

तत्त्व	परमाणु संख्या	परमाणु भार	मात्रा संख्या (समस्थानिक)	प्रतिशतता
गन्धक	१६	३२.०६४	३२	९६.०
			३३	१.०
			३४	३.०
क्लोरीन	१७	३५.४५७	३५	७६
			३७	२४
लोहा	२६	५५.८४	५४	६.५
			५६	६०.२
			५७	२.८
			५८	०.५
निकेल	२८	५८.६६	५८	६६.४
			६०	२६.७
			६१	१.६
			६२	३.७
			६४	१.६
ताँबा	२९	६३.५७	६३	६८
			६५	३२
यशद	३०	६५.३८	६४	५०.४
			६६	२७.२
			६७	४.२
			६८	१७.८
			७०	०.४
ब्रोमीन	३५	७९.९१६	७९	५०.६
			८१	४९.४
चांदी	४७	१०७.८८	१०७	५२.५
			१०९	४७.५
एण्टीमनी	५१	१२१.७७	१२१	५६
			१२३	४४

तत्त्वों के समस्थानिक निकालने में एस्टन (Aston) ने सब से अधिक कार्य्य किया। समस्थानिकों की मात्रा-संख्या निकालने के यन्त्र को "मास-स्पेक्ट्रोग्राफ" या मात्रा-अनुक्रमचित्रक कहते हैं। मान लो कि चांदी के समस्थानिक ज्ञात करने हैं। विसर्गनली में एनोड (धन-द्वार) पर चांदी

को ऊँचे तापक्रम तक गरम करते हैं। चाँदी के कुछ ऋणाणुओं को धनद्वार अपने धन आवेश को शिथिल करने के लिये शोषण कर लेता है। चांदी के परमाणुओं के धनकेन्द्र धन-रश्मि के रूप में आगे बढ़ते हैं। धन-रश्मि के वेग को ऋण और धन-ध्रुवों (चित्र २७) के बीच में स्थापित विद्युत् क्षेत्र

चित्र २७— मात्रा-अनुक्रम-चित्रक

में प्रवाहित करके बढ़ा देते हैं। फिर इस रश्मि-पुंज को विद्युत्-चुम्बक के बीच में होकर प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर यह रश्मि मुड़ जाती है, क्योंकि धन केन्द्र चुम्बक के ऋण क्षेत्र की ओर मुड़ते हैं। यह रश्मि अब फोटोग्राफी के फिल्म पर पड़ती है, और वहाँ इसका चित्र बन जाता है। इस चित्र की स्थिति देखकर मात्रा-संख्या की गणना की जा सकती है।

आवर्त्त संविभाग में हाइड्रोजन का स्थान—हाइड्रोजन की परमाणु-संख्या १ है, यह तत्त्वों के क्रम में सब से पहला है। आवर्त्त संविभाग में इसे किस समूह में स्थान मिलना चाहिये, इस पर विवाद रहा है। परमाणु-संख्या की दृष्टि से इसे हीलियम के ठीक पहले स्थान मिलना चाहिये, अर्थात् सातवें समूह में क्लोरीन के ऊपर। यह फ्लोरीन और क्लोरीन के समान गैस भी है। इनके समान ही यह द्विपरमाणुक है (Cl_2 की तरह H_2), न कि सोडियम आदि की तरह इसका अणु एक परमाणुक है। जैसे कार्बन के साथ क्लोरीन CCl_4 यौगिक बनाती है वैसे ही हाइड्रोजन भी CH_4 देता है, इसी प्रकार $SiCl_4$ और SiH_4 संगठन में समान हैं। इन युक्तियों के आधार पर इसे क्लोरीन के समूह में ही अर्थात् सप्तम समूह में स्थान मिलना चाहिये।

पर हाइड्रोजन सोडियम आदि प्रथम समूही तत्त्वों के समान एक-संयोजक धनात्मक है। इसके आयन Na^+ के समान H^+ हैं। यह क्लोरीन, आदि तत्त्वों से वैसे ही आसानी से संयुक्त होता है जैसे कि सोडियम। हाइड्रोजन

सोडियम आदि तत्त्वों के साथ स्थायी यौगिक नहीं देता। इन युक्तियों के आधार पर हाइड्रोजन को प्रथम समूह में स्थान मिलना चाहिये।

वस्तुतः तत्त्वों के ऋणाणु-उपक्रम के आधार पर यह प्रश्न ही नहीं उठता कि इसे किस समूह में स्थान दिया जाय। पहली परिधि पर दो ही ऋणाणु रह सकते हैं, अतः पहली श्रेणी में दो ही तत्त्वों के लिये स्थान है—हाइड्रोजन और हीलियम।

चित्र २८—नील्स बोर (जन्म १८८५)

शून्य समूह के तत्त्व—जिस समय मैंडलीफ़ ने आवर्त्तसंविभाग की आयोजना की थी उस समय आर्गन, हीलियम आदि तत्त्वों का पता न था। लार्ड रेले (Rayleigh) ने १८६४ में आर्गन का पता लगाया और इसके बाद सर विलियम रेमज़े (Ramsay) ने हीलियम, क्रुप्टन, ज़ीनन और रेडन की खोज की। अब प्रश्न था कि इन गैसों को संविभाग में कहां स्थान दिया जाय। रेमज़े ने यह कल्पना प्रस्तुत की कि एक ओर तो प्रबल धनात्मक

प्रथम समूह के तत्त्व हैं और दूसरी ओर के प्रबल ऋणात्मक सप्तम समूह के हैलोजन तत्त्व हैं। इन दोनों के बीच में एक ऐसा निष्क्रिय समूह होना चाहिये जिसके तत्त्व न ऋणात्मक हों, और न धनात्मक। इस समूह का नाम "शून्य-समूह" रक्खा गया, और हीलियम, नेओन, आर्गन, क्रुप्टन, ज़ीनन और रेडन (निटन) को इस समूह में स्थान मिला। परमाणुसंख्या के नियम ने इस धारणा की पुष्टि की।

ऋणात्मक सप्तम समूह	शून्य समूह	धनात्मक प्रथम समूह
	He २	Li ३
F ६	Ne १०	N ११
Cl १७	A १८	K १६
Br ३५	Kr ३६	Rb ३७
I ५३	Xe ५४	Cs ५५

संविभाग के संयोजक समूह—मैंडलीफ़ के आवर्त संविभाग में कई प्रकार के संयोजक समूह हैं—

(१) चतुर्थ समूह इस अर्थ में संयोजक है कि इसके पहले के तीन समूह में प्रबल धनात्मक तत्त्व और आगे के तीन समूहों में प्रबल ऋणात्मक तत्त्व हैं। इस समूह के तत्त्व CCl_4, CH_4; SiH_4, $SiCl_4$; आदि दोनों प्रकार के यौगिक देते हैं, अर्थात् न ये ऋणात्मक हैं, और न धनात्मक।

(२) अष्टम समूह के तत्त्व इस अर्थ में संयोजक हैं, कि ये दीर्घ श्रेणियों की दोनों उपश्रेणियों को जोड़ते हैं—(Fe, Co, Ni) ये एक उपश्रेणी K...Mn और दूसरी उपश्रेणी Cu...Br के बीच में स्थित हैं।

(३) शून्य समूह के हीलियम से रेडन तक के तत्त्व इस अर्थ में संयोजक हैं कि ये प्रबल धनात्मक प्रथम समूह और प्रबल ऋणात्मक सप्तम समूह के बीच में हैं।

(४) दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्व लेन्थेनम के पहले के और हेफनियम के बाद के तत्त्वों के बीच में पुल का कार्य्य करते हैं, इस अर्थ में ये भी संयोजक हैं।

लोथरमेयर का आवर्त्त वक्र—मैंडलीफ ने जिस समय आवर्त्त नियम का आविष्कार किया, लगभग उन्हीं वर्षों में १८७० में लोथर मेयर (Lothar Meyer) ने भी इस नियम को दूसरी तरह से व्यक्त किया। यदि तत्त्वों के परमाणुभारों को उनके ठोस अवस्था वाले घनत्व से भाग

चित्र २६—लोथरमेयर का वक्र

दे दिया जाय, तो जो भागफल आवेगा, उसे परमाणु-आयतन कहते हैं। लोथर मेयर ने एक वक्र इस प्रकार खींचा कि य-अक्ष पर उसने परमाणुभार लिये और र-अक्ष पर परमाणु-आयतन (चित्र २९)। ऐसा करने पर उसे एक आवर्त्त-वक्र मिला, अर्थात् ऐसा वक्र जो पहले ऊपर चढ़ता है, और कुछ दूर जाकर फिर नीचे उतरता है, और फिर ऊपर उठता है, और फिर नीचे उतरता है। ऐसा लगभग ५-६ बार होता है। इस वक्र से निम्न विशेषतायें स्पष्ट होती हैं—

(१) वक्र के शिखर पर लीथियम, सोडियम, पोटैसियम, रूबीडियम और सीज़ियम तत्त्व हैं (प्रथम समूही क्षार तत्त्व)।

(२) शिखर से बायीं ओर नीचे उतर कर क्षार तत्त्वों से ठीक पहले शून्य-समूही तत्त्व नेओन, आर्गन, क्रुप्टन, ज़ीनन, निटन आदि हैं।

(३) शून्य तत्त्वों के नीचे ही फिर सप्तम समूह के हैलोजन तत्त्व-फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन हैं।

(४) वक्र के शिखर से दायीं ओर नीचे उतरने पर द्वितीय समूह के मुख्य तत्त्व बेरीलियम, मेगनीसियम, कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम मिलेंगे।

(५) इसी प्रकार सभी वक्रों में तृतीय और चतुर्थ समूह के तत्त्वों की स्थितियाँ समान हैं।

(६) अष्टम समूह के संयोजक तत्त्व (लोहा, कोबल्ट, निकेल); (रुथेनियम, रोडियम, पैलेडियम) ; और (ऑसमियम, इरीडियम, प्लैटिनम) इन वक्रों के पैंदों में समान रूप से स्थित हैं। और इनसे ठीक ऊपर पैंदे के दाहिनी ओर के भाग पर क्रमशः ताम्र, रजत, और स्वर्ण हैं। और पैंदे के ठीक बायीं ओर मैंगनीज़, मेसूरियम, रैनियम; और इनसे पूर्व क्रोमियम, मौलिबडीनम और टंगसटन हैं।

अभिप्राय यह है, कि जो विशेषतायें मैंडलीफ के संविभाग से व्यक्त होती हैं, वे ही लोथर मेयर के आवर्त्त वक्र से भी। आज कल के लोथर मेयर वक्र में य-अक्ष पर परमाणुभार न लेकर परमाणु संख्या अंकित करते हैं।

आवर्त्तता और अन्य भौतिक गुण—परमाणुभार (अथवा परमाणु संख्या) और परमाणु आयतन की अपेक्षा से जिस प्रकार का आवर्त्त वक्र मिलता है, लगभग उसी प्रकार के आवर्त्त वक्र परमाणुभार और अन्य भौतिक गुणों की अपेक्षा से भी मिलेंगे, आयनीकरण विभव (ionisation

potential) किस प्रकार परमाणुसंख्या के अनुसार आवर्त्त रूप में परिवर्त्तित होता है यह निम्न अंकों से स्पष्ट हो जायगा—

तत्त्व	परमाणु संख्या	आय० विभव	तत्त्व	परमाणु संख्या	आय० विभव	तत्त्व	परमाणु संख्या	आय० विभव	तत्त्व	परमाणु संख्या	आय० विभव
H	१	१३.५									
He	२	२४.५									
Li	३	५.४	Na	११	५.१	K	१९	४.३	Rb	३७	४.१
Be	४	९.३	Mg	१२	७.६	Ca	२०	६.१	Sr	३८	५.७
B	५	८.३	Al	१३	५.९	Sc	२१	६.६	In	४९	५.८
C	६	११.२	Si	१४	८.१	Ge	३२	७.८	Sn	५०	७.४
N	७	१४.५	P	१५	१३.३	As	३३	—	Sb	५१	८.३
O	८	१३.६	S	१६	१०.३	Se	३४	९.५	Te	५२	—
F	९	१८.६	Cl	१७	१३.०	Br	३५	११.६	I	५३	१०.२
Ne	१०	२१.५	A	१८	१५.७	Kr	३६	१३.९	Xe	५४	१२.१
			Cu	२९	७.७	Ag	४७	७.५	Au	७९	९.२
			Zn	३०	९.३	Cd	४८	८.९	Hg	८०	१०.४
			Cr	२४	६.७	Mo	४२	७.३	W	७४	—
			Mn	२५	७.४	Ma	४३	—	Re	७५	—
			Fe	२६	७.८	Ru	४४	७.७	Os	७६	—
			Co	२७	७.८	Rh	४५	७.७	Ir	७७	—
			Ni	२८	७.६	Pd	४६	८.३	Pt	७८	९.२

इन अंकों से स्पष्ट है कि प्रत्येक श्रेणी में आयनीकरण-विभव नियमानुसार बढ़ता जाता है। क्षार तत्त्वों का सब से कम है, और शून्य समूही तत्त्वों का सब से अधिक। इसी प्रकार की समानता उपश्रेणी वाले तत्त्वों में भी मिलती है।

तत्त्वों के द्रवणांक—तत्त्वों के द्रवणांकों में भी कुछ आवर्त्तता पायी जाती है (चित्र ३०)। चतुर्थ श्रेणी के तत्त्वों के द्रवणांक से यह बात स्पष्ट हो जायगी—

तत्त्व	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
द्रवणांक	६२°	८१०°	१२००°	१८००°	१७१०°	१६१५°	१२६०°

ये द्रवणांक चतुर्थ समूह (Ti) तक बढ़ते हैं, और फिर उत्तरोत्तर कम होते जाते हैं।

प्रथम समूह (क-उपसमूह) के तत्त्वों में परस्पर भी एक क्रम दिखायी देता है—

तत्त्व	Li	Na	K	Rb	Cs
द्रवणांक	१८६^0	६७.५^0	६२^0	३८^0	२६^0

चित्र ३०-तत्त्वों के द्रवणांकों में आवर्त्त नियम

अर्थात् जैसे-जैसे परमाणुभार बढ़ता जाता है, द्रवणांक कम होते जाते हैं।

आपेक्षिक ताप—एक ही समूह के तत्त्वों के आपेक्षिक ताप में भी क्रम दिखायी देता है—

तत्त्व	Cl	Br	I	Mg	Zn	Cd
आपेक्षिक ताप	०.२३	०.११	०.०५	०.२५	०.०९	०.०५

चित्र ३१-तत्त्वों के घनत्वों में आवर्त्त नियम

इस प्रकार के क्रमों का उल्लेख आगे के अध्यायों में स्थान स्थान पर कर दिया गया है।

तत्त्वों के यौगिकों में आवर्त्तता—न केवल तत्त्वों के गुणों में, प्रत्युत उनके यौगिकों के गुणों में भी आवर्त्तता कभी कभी व्यक्त होती है। नीचे की सारणी में गलित (fused) क्लोराइडों की विद्युत् चालकतायें उनके द्रवणांकों पर दी गयी हैं जिनसे यह बात स्पष्ट है।

समूह १	२	३	४	५	६
HCl $\angle$ १०$^{-6}$					
LiCl १६६	$BeCl_2$ $\angle$ ०.०८६	BCl_3 ०	CCl_4 ०		
NaCl १३३	$MgCl_2$ २८८	$AlCl_3$ १.५ × १०^{5}	$SiCl_4$ ०	PCl_5 ०	
KCl १०३	$CaCl_2$ ५१.९	$ScCl_3$ १५	$TiCl_4$ ०	VCl_5 ०	
RbCl ७८.२	$SrCl_2$ ५५.७	YCl_3 ९.५	$ZrCl_4$	$NdCl_5$ २ × १०^{7}	$MoCl_6$ १.८ × १०$^{-6}$
CsCl ६६.७	$BaCl_2$ ६४.६	$LaCl_3$ २९	—	$TaCl_5$ ३ × १०^{7}	WCl_6 २ × १०$^{-6}$
			$ThCl_4$ १६		UCl_6 ०.३४

कुछ क्लोराइडों के क्वथनांक भी आवर्त्तता प्रदर्शित करते हैं जैसा कि निम्न अंकों से स्पष्ट है—

क्लोराइड	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
क्वथनांक	१३५०^{0}	१४७०^{0}	१५००^{0}	१४००^{0}	१२७०^{0}

(१ वातावरण पर)

तत्त्वों के वर्गीकरण के अन्य प्रयास—तत्त्वों के वर्गीकरण के अब तक अनेक प्रयास किये गये हैं। संयोजक समूहों एवं दुष्प्राप्य पार्थिवों की स्थिति का सब से सुन्दर चित्रण जूलियस थॉमसन (Julius Thomson) ने किया था जो यहाँ दिया जाता है (चित्र ३२)। इसके आधार पर ही बोर (Bohr) ने अपना ऋणाणु उपक्रम निर्धारित किया। ऋणाणु सिद्धान्त की दृष्टि से यह सब से अधिक सुन्दर और स्पष्ट है।

रेडियमधर्मा पदार्थों का विभाजन और आवर्त्त संविभाग—

रेडियम या यूरेनियम के समान तत्त्वों के केन्द्र विभाजित होने पर एलफा या बीटा कण देते रहते हैं। प्रत्येक एलफा कण के निकलने पर

चित्र ३२—जूलियस थॉमसन द्वारा वर्गीकरण

परमाणुभार में ४ की कमी और परमाणुसंख्या में २ की कमी हो जाती है क्योंकि एलफा कण द्व्याविष्ट हीलियम परमाणु है—

$$\text{एलफा कण} = {}^{4}He_2$$

परमाणुसंख्या का २ कम हो जाने का यह अर्थ है कि विभाजन के अनन्तर बने नये तत्व का आवर्त-संविभाग में स्थान दो खाने पीछे होगा।

$$^{238}U_{92} - \text{एलफाकरण} = {}^{234}Ux_{90}$$

छठा समूह → चौथा समूह

यूरेनियम छठे समूह का तत्त्व है, और एलफा कण दे डालने पर यह ४थे समूह का तत्त्व रह जाता है।

चित्र ३३—रेडियमधर्मा पदार्थों में स्थानान्तरण नियम

रेडियमधर्मा परमाणु जब बीटा कण (जो ऋणाणु हैं) दे डालते हैं, तो परमाणुभार में कोई विशेष अन्तर नहीं आता, क्योंकि ऋणाणुओं का भार

नहीं के बराबर है। पर ऋणाणु पर एक इकाई ऋण आवेश है, अतः इसके निकल जाने पर केन्द्र पर १ ऋण आवेश की कमी हो जाती है, अर्थात् परमाणु-संख्या १ बढ़ जाती है। इसका अभिप्राय यह है कि नये तत्त्व का स्थान आवर्त्त संविभाग में १ खाना आगे की ओर होगा।

Ux— बीटा कण = Ux_2
९० ९१
४था समूह → ५वाँ समूह

Ux_2 — बीटा कण = U_{II}
९१ ९२
५वाँ समूह → ६ठा समूह

साथ में दिये गये चित्र ३३ द्वारा यह "स्थानान्तरण नियम" (displacement law) अच्छी प्रकार व्यक्त होता है।

प्रश्न

१. मैंडलीफ़ का आवर्त्त-नियम क्या है? इसके उपयोग क्या हैं? इसमें क्या अपवाद है? (प्रयाग, बी०एस-सी० १९३९)

२. आवर्त्त संविभाग और परमाणुरचना में क्या सम्बन्ध है?

३. आवर्त्त संविभाग में हाइड्रोजन के स्थान की मीमांसा करो।

४. समस्थानिक किसे कहते हैं? परमाणुभार की अपेक्षा परमाणु संख्या का उपयोग आवर्त्त संविभाग में क्यों श्रेयस्कर है?

५. तत्त्वों के भौतिक गुणों में भी आवर्त्त नियम पाया गया है— इसे व्यक्त करो।

६. रेडियमधर्मा पदार्थों के सम्बन्ध में "स्थानान्तरण नियम" क्या है?

७. शून्य समूह के तत्त्वों को मैंडलीफ़ के संविभाग में किस प्रकार स्थान दिया गया?

अध्याय ४

संयोज्यता (पूर्वार्ध)

[Valency]

हाइड्रोजन के ऐसे यौगिक पाए जाते हैं, जिनमें किसी तत्त्व का एक परमाणु हाइड्रोजन के एक, दो, तीन या चार परमाणुओं से संयुक्त होता है—

HCl	H_2O	H_3N	H_4C
हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड	पानी	अमोनिया	मेथेन

हम हाइड्रोजन की अपेक्षा से अन्य तत्त्वों के संयोग की अवस्था की तुलना कर सकते हैं। संयोग-क्षमता के गुण को **संयोज्यता** (valency) कहते हैं। अगर हाइड्रोजन की संयोज्यता हम एक मानें, तो ऊपर के यौगिकों से स्पष्ट है कि क्लोरीन की संयोज्यता भी १ होगी, ऑक्सीजन की संयोज्यता २ होगी, नाइट्रोजन की ३ और कार्बन की ४। इन तत्त्वों को हम क्रमशः एक-संयोज्य (univalent), द्विसंयोज्य (bivalent), त्रिसंयोज्य (trivalent) और चतुःसंयोज्य (tetravalent) कहते हैं।

क्लोरीन एक-संयोज्य है, अतः इसके योग से बने क्लोराइडों के संगठन के आधार पर अधातुओं और धातुओं की संयोज्यता भी निर्धारित की जा सकती है। नीचे दिए यौगिकों से यह स्पष्ट है—

Cl_2O, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ आदि यौगिकों में ऑक्सीजन, बेरियम, कैलसियम, यशद आदि तत्त्व द्विसंयोज्य (bivalent) हैं।

NCl_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$ आदि यौगिकों में नाइट्रोजन, ऐल्यूमीनियम, फेरिक (लोह) आदि तत्त्व त्रिसंयोज्य हैं।

CCl_4, $SnCl_4$, $SiCl_4$, $GeCl_4$ आदि यौगिकों में कार्बन, वंग (टिन), सिलिकन, जर्मेनियम आदि तत्त्व चतुःसंयोज्य हैं।

PCl_5 यौगिक में फॉसफोरस **पंचसंयोज्य है।**
WCl_6 यौगिक में टंग्सटन **षट्संयोज्य है।**

अम्ल में से कितने परमाणु हाइड्रोजन के स्थानान्तरित होते हैं, इस आधार पर भी धातु तत्त्वों की संयोज्यता निर्धारित की जा सकती है। जैसे कैलसियम और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से दो हाइड्रोजन स्थानान्तरित होते हैं, अतः कैलसियम की संयोज्यता २ हुई—

$$Ca + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2$$

अतः हम तुल्यांक भार, संयोज्यता और परमाणु भार में भी सम्बन्ध निश्चित कर सकते हैं—

परमाणु भार = संयोज्यता × तुल्यांक भार

अथवा संयोज्यता = $\dfrac{\text{परमाणु भार}}{\text{तुल्यांक भार}}$

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में तत्त्वों का जो वर्गीकरण है, वह तत्त्वों की संयोज्यता पर अच्छा प्रकाश डालता है। शून्य समूह के हीलियम, आर्गन आदि तत्त्वों की संयोज्यता भी शून्य है।

प्रथम समूह के तत्त्व हाइड्रोजन, लीथियम, सोडियम, पोटैसियम आदि की संयोज्यता १ है।

द्वितीय समूह के तत्त्व बेरीलियम, मेगनीशियम, कैलसियम आदि तत्त्वों की संयोज्यता २ है।

तृतीय समूह के तत्त्व बोरोन, ऐल्यूमीनियम, गैलियम आदि की संयोज्यता ३ है।

चतुर्थ समूह के तत्त्व कार्बन, सिलिकन और कुछ यौगिकों में सीस (जैसे $PbCl_4$ और PbO_2 में) की संयोज्यता ४ है।

पंचम समूह के तत्त्व नाइट्रोजन, फॉसफोरस, आर्सेनिक, आदि की संयोज्यता ५ है (जैसे N_2O_5, PCl_5, As_2O_5, $SbCl_5$ आदि यौगिकों में)।

षष्ठ समूह के तत्त्व गन्धक और टंगसटन कुछ यौगिकों में संयोज्यता ६ भी प्रदर्शित करते हैं, जैसे SF_6, SO_3, WCl_6 यौगिकों में।

सप्तम समूह में क्लोरीन, आयोडीन, और मैंगनीज़ कुछ यौगिकों में संयोज्यता ७ प्रदर्शित करते हैं, जैसे Cl_2O_7, KIO_4, Mn_2O_7 और $KMnO_4$ में।

पाश्चात्य शिक्षा का संक्षिप्त इतिहास

डॉ० सरयू प्रसाद चौबे,
एम० ए०, एम० एड० (इलाहाबाद),
ई डी० डी० (इण्डियाना, यू० एस० ए०),
(शिक्षण सिद्धान्त, मनोविज्ञान व शिक्षा, सेकेण्डरी
एजूकेशन फ़ॉर इण्डिया, बाल मनोविज्ञान,
किशोर मनोविज्ञान तथा मनोविज्ञान,
आदि के रचयिता)
बलवन्त राजपूत कॉलेज ऑव् एजूकेशन
आगरा ।

(द्वितीय परिवर्द्धित संस्करण, २३ चित्रों के साथ)

आगरा
लक्ष्मीनारायण अग्रवाल,
पुस्तक प्रकाशक तथा विक्रेता

अष्टम समूह के ऑसमियम और रूथेनियम कुछ यौगिकों में संयोज्यता ८ प्रदर्शित करते हैं, जैसे $Os\ O_4$, $Os\ F_8$, और $Ru\ O_4$ में।

अस्थिर संयोज्यता—यह आवश्यक नहीं है, कि सभी यौगिकों में तत्त्व की संयोज्यता स्थिर हो। कभी-कभी इनमें परिवर्तन भी देखा जाता है। फॉसफोरस त्रिसंयोज्य और पंचसंयोज्य दोनों हो सकता है, जैसे PCl_3 और $P\ Cl_5$ यौगिकों में। गन्धक की संयोज्यता २, ४ और ६ दोनों हो सकती है, जैसे SO_2 और SO_3 यौगिकों में। नाइट्रोजन की संयोज्यता ३ और ५ दोनों हो सकती है, जैसे $N\ H_3$, और $N_2\ O_5$ में। बहुधा हाइड्रोजन के साथ के यौगिकों में निम्नतम संयोज्यता प्रदर्शित होती है, और ऑक्सीजन के साथ के यौगिकों में उच्चतम।

धातुओं की संयोज्यतायें भी भिन्न-भिन्न होती हैं। इन संयोज्यताओं के आधार पर—अस (—ous) और—इक (—ic) यौगिक बनते हैं। —अस यौगिकों में संयोज्यता कम होती है, और—इक यौगिकों में अधिक।

धातु	—अस यौगिक	संयोज्यता	—इक यौगिक	संयोज्यता
स्वर्ण, Au	$AuCl$	१	$AuCl_3$	३
ताम्र, Cu	$CuCl$	१	$CuCl_2$	२
पारद, Hg	$HgCl$	१	$HgCl_2$	२
क्रोमियम, Cr	$CrCl_2$	२	$CrCl_3$	३
मैंगनीज़, Mn	$MnCl_2$	२	$MnCl_3$	३
लोह, Fe	$FeCl_2$	२	$FeCl_3$	३
कोबल्ट, Co	$CoCl_2$	२	$CoCl_3$	३
निकेल, Ni	$NiCl_2$	२	$NiCl_3$	३
प्लैटिनम, Pt	$PtCl_2$	२	$PtCl_4$	४
वंग, Sn	$SnCl_2$	२	$SnCl_4$	४

संयोज्यताओं का चित्रण—संयोज्यताओं का प्रदर्शन (१) बन्ध (bond) द्वारा और (२) ऋणाणु (electron) द्वारा किया जाता है। एकबन्ध-पद्धति में यह चित्रण निम्न प्रकार किया जाता है—

```
                                                  H
                                                  |
H—Cl      H—O—H      H—N—H      H—C—H
                        |          |
                        H          H
```

क्लोरीन और हाइड्रोजन दोनों की संयोज्यता १ है, अतः हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के चित्र में दोनों के परमाणुओं के बीच में एक रेखा या एकबन्ध है। पानी के अणु के चित्र में ऑक्सीजन के साथ दो बन्धों का योग है, क्योंकि ऑक्सीजन की संयोज्यता २ है। नाइट्रोजन की संयोज्यता ३ है, अतः अमोनिया के अणु के चित्र में ३ बन्ध दिखाए गए हैं। मेथेन के चित्र में कार्बन के साथ ४ बन्ध हैं।

गन्धक की संयोज्यता अगर ६ मानी जाय, तो सलफ्यूरिक ऐसिड के अणु का चित्रण इस प्रकार होगा—

```
                          H
                          |
    O                     O
    ||                    |
O = S—O—H             O = P—O—H
    |                     |
    O                     O
    |                     |
    H                     H
```

इसी प्रकार फॉसफोरिक ऐसिड, H_3PO_4, में फॉसफोरस की संयोज्यता ५ दिखायी गयी है।

ऋणाणु पद्धति पर प्रत्येक बन्ध के स्थान में दो। ऋणाणु अर्थात् ऋणाणु-युग्म (electron pair) का उपयोग करते हैं। परमाणु के बाह्यतम कक्ष में जो ऋणाणु होते हैं, उनका उपयोग इन संयोज्यताओं को निर्धारित करने में होता है।

```
H—O—H        H:Ö:H
                ··
```

ऑक्सीजन के बाह्यतम कक्ष में ६ ऋणाणु हैं, और दो हाइड्रोजनों ने

दो ऋणाणु दिए। ये आठों ऋणाणु मिलकर चार युग्म बनाते हैं जो चित्र में ऑक्सीजन के चारों ओर सूचित किए गए हैं।

H—Cl H:Cl:

O = C = O O: :C: :O

द्विगुण बन्ध (double bond) चार ऋणाणुओं से सूचित किए जाते हैं, जैसे CO_2 के चित्र में।

```
      O                    :O:
      ||
HO—S—OH           H :O :S:O:H
      ||
      O                    :O:
```

सलफ्यूरिक ऐसिड, H_2SO_4, के चित्र के लिए बाह्यतम कक्षों के ऋणाणु निम्न हिसाब से मिलेंगे—

२ हाइड्रोजनों के	२ ऋणाणु
१ गंधक के	६ ,,
४ ऑक्सीजन के	२४ ,,
योग	३२ ऋणाणु

ऊपर दिए गए चित्र में ये ३२ ऋणाणु चित्रित किए गए हैं। इस चित्र से स्पष्ट है कि गन्धक के चारों ओर ऋणाणुओं का एक अष्टक (octet) है, और यह अष्टक ४ बन्धों का सूचक है (क्योंकि प्रत्येक बन्ध में दो ऋणाणुओं का उपयोग होता है)। इस चित्र में ऑक्सीजन परमाणु के चारों ओर भी ऋणाणु अष्टक (electron octet) दिखाए गए हैं। ऋणाणु पद्धति से संयोज्यता सूचित करने पर यह आवश्यक नहीं रह जाता कि गन्धक की संयोज्यता ६ दिखायी जाय (जैसी कि बन्ध पद्धति के प्रदर्शन में आवश्यक है)।

संयोज्यताओं के प्रकार—संयोज्यताएँ या बन्धन (linkage) दो प्रकार के माने जाते हैं—

(१) ध्रुवीय बन्धन (polar linkage) या आयनित (ionised) बन्धन। इन्हें वैद्युत्संयोज्य (electrovalent) बन्धन भी कहते हैं।

(२) अध्रुवीय बन्धन (nonpolar linkage) या निरायनित (unionized) बन्धन।

अध्रुवीय बन्धन भी दो प्रकार के हैं :—

(क) सहसंयोज्य (covalence) जिसका उपयोग कार्बनिक यौगिकों में विशष होता है।

(ख) सवर्ग सहसंयोज्य (coordinate covalence) जिसका उपयोग १८९३ में वर्नर (Werner) ने सवर्गी यौगिकों (coordination compound) में किया।

ध्रुवीय बन्धन या वैद्युत्संयोज्य बन्धन(Electrovalent Linkage)— अकार्बनिक रसायन के उन अम्ल, क्षार और लवणों में इनका उपयोग होता है जो पानी या अन्य विलायकों में घुल कर तत्काल आयन देते हैं, जैसे सोडियम क्लोराइड, Na Cl। सोडियम के बाह्यतम कक्ष में एक ऋणाणु है जिसे हम (X) से सूचित करेंगे और क्लोरीन के बाह्यतम कक्ष में ७ ऋणाणु हैं जिन्हें हम बिंदु (·) से सूचित करेंगे। जब सोडियम क्लोराइड अणु बनता है, तो सोडियम के बाह्यतम कक्ष का अकेला ऋणाणु क्लोरीन के कक्ष में प्रविष्ट हो जाता है, और क्लोरीन का ऋणाणु अष्टक (octet) पूरा कर देता है।

सोडियम ने एक ऋणाणु दे डाला, इसलिए सोडियम पर धनात्मक आवेश (charge) की एक इकाई हो गयी।

$$Na \rightleftharpoons Na^+ + \text{ऋ}$$

क्लोरीन ने एक ऋणाणु ले लिया, अतः इस क्लोरीन आयन पर एक ऋणात्मक आवेश हुआ।

$$Cl + \text{ऋ} = Cl^-$$

अतः $NaCl = Na^+ + Cl^- = Na^+ + [\times\dot{Cl}:]^-$

इसी प्रकार बेरियम क्लोराइड से दो धनात्मक आवेश वाली बेरियम आयन मिलती है—

$$BaCl_2 = Ba^{++} + 2\,Cl^- = Ba^{++} + 2\left[\,\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\times Cl:}}\,\right]^-$$

अध्रुवीय बन्धन—अध्रुवीय बन्धन को निरायनित बन्धन भी कहते हैं। यह ऋणाणुओं के सहकार (share) से बनते हैं। एक बन्धन के लिए दो ऋणाणु चाहिए। दो तत्त्वों के बीच में एक अध्रुवीय बन्धन की स्थापना दो प्रकार से हो सकती है।

(१) दोनों तत्त्वों ने एक-एक ऋणाणु दिया हो, और दोनों के सहकार से एक बन्धन बना हो—जैसे

$$CH \text{ में— } \quad \begin{array}{c} H \\ H\overset{\cdot\times}{:}C\times H \\ \overset{\cdot\times}{H} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ H—C—H \\ | \\ H \end{array}$$

इसमें प्रत्येक बन्धन के लिए एक ऋणाणु (×) कार्बन ने दिया है, और एक ऋणाणु (.) हाइड्रोजन से मिला है।

(२) एक तत्त्व ने ही दो ऋणाणु दिए हों और इनके उपयोग से दो तत्त्वों के बीच में बन्धन स्थापित हुआ हो। जैसे NH_3 से अमोनियम मूल $(NH_4)^+$ का बनना।

$$NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

हाइड्रोजन आयन के पास अब अपना कोई ऋणाणु नहीं है। नाइट्रोजन की बाह्यतम कक्षा में पांच ऋणाणु हैं, जिनमें से तीन तो अमोनिया बनाने में ३ हाइड्रोजनों के साथ सहसंयोज्य हैं। दो ऋणाणु फिर भी बच जाते हैं—

$$\overset{\times}{\underset{\times}{{}^{\times}N^{\times}_{\times}}} + 3\,H\cdot = \begin{array}{c} H \\ H\overset{\cdot\times}{\times N}{}^{\times}_{\times} \\ \overset{\cdot\times}{H} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H \\ H\overset{\cdot\times}{\times N}{}^{\times}_{\times} \\ \overset{\times\cdot}{H} \end{array} + H^+ = \left[\begin{array}{c} H \\ \overset{\cdot\times}{\times N}{}^{\times}_{\times}H \\ \overset{\times\cdot}{H} \end{array}\right]^+$$

इसी प्रकार जब BF_3 और KF के योग से KBF_4 बनता है, उसके आयन BF_4^+ का संगठन भी इसी प्रकार बनता है।

$$\dot{B}\cdot + 3\left[\ {}^{\times\times}_{\times}F^{\times}_{\times}{}_{\times\times}\ \right] = \begin{matrix} & {}^{\times\times}_{\times}F^{\times}_{\times} & \\ {}^{\times\times}_{\times}F\!\overset{\times}{\cdot}\!\!& B & \!\!\overset{\times}{\cdot}\!F^{\times}_{\times} \\ {}_{\times\times} & & {}_{\times\times} \end{matrix}$$

$$F^{\times} = {}^{\times\times}_{\times}F^{\times}_{\times}{}_{\times\times}$$

$$\text{अतः } \therefore\ BF_3 + F_4^{\times} = BF^{-} = \begin{matrix} & {}^{\times\times}_{\times}F^{\times}_{\times} & \\ {}^{\times\times}_{\times}F\!\times & B & \times F^{\times}_{\times} \\ & {}^{\times\times}_{\times}F^{\times}_{\times}{}_{\times\times} & \end{matrix}$$

बोरन के पास फ़्लोराइड आयन (F^{-}) से संयुक्त होने के लिए कोई ऋणाणु नहीं था। दो ऋणाणुओं का युग्म इसे फ्लोराइड आयन से मिला।

सवर्ग सह संयोज्यता (Coordinate Covalency)—बहुत से यौगिक अपनी संतृतावस्था में भी कुछ अन्य मूलों या ऋणाणुओं से संयुक्त हो सकते हैं, जैसे $Cu\ SO_4$ से $Cu\ SO_4 . 5\ H_2O$ का बनना; अथवा $Ca\ Cl_2$ से $Ca\ Cl_2 . 6NH_3$ का बनना। इसी प्रकार कोबल्टैमिनों (cobaltammines) का बनना, आदि। इस प्रकार की संयोज्यताओं के भी नियम हैं। जिन संयोज्यताओं का इस प्रकार के यौगिकों में प्रयोग होता है, उन्हें हम **सवर्ग सहसंयोज्य** कहते हैं।

यह स्मरण रखना चाहिये कि हाइड्रोजन की सहसंयोज्यता अधिक से अधिक २ हो सकती है। लीथियम से फ़्लोरीन तक के तत्त्वों की अधिकतम सहसंयोज्यता ४ है; सोडियम से ब्रोमीन तक के यौगिकों की अधिकतम सहसंयोज्यता ६ है; और शेष रुबीडियम से यूरेनियम तक के तत्त्वों की अधिकतम सहसंयोज्यता ८ है।

हाइड्रोजन की अधिकतम दो सहसंयोज्यता है, अतः $(H_2O)_2$ या $H_2\ F_2$ के प्रकार के अणु बन सकते हैं—

```
    |         |              |         |
H—O → H—O—       H—F → H—F—
    |         |              |         |
    H         H
```

वर्नर (Werner) का कथन है कि कुछ परमाणुओं में दूसरे मूलों, समूहों, और यहाँ तक कि संतृप्त अणुओं से भी संयुक्त होने की क्षमता होती है, और संयोग में सहकारी संयोज्यताओं (subsidiary valencies) का उपयोग किया जाता है। ये समूह केन्द्रीय मुख्य परमाणु से सवर्गित रहते हैं, और इस प्रकार बने संकीर्ण (complex) यौगिकों को **सवर्गी संकीर्ण** (coordinate complex) कहते हैं। सवर्गी संकीर्ण के समूहों का आयनीकरण नहीं होता है। केन्द्रीय परमाणु से अधिकतम कितनी आयनों या समूहों का योग हो सकता है, इस संख्या को **सवर्गायन संख्या** (coordination number) कहते हैं।

हम कोबल्टैमीन का उदाहरण लेंगे। कोबल्टिक क्लोराइड, $CoCl_3$; के साथ ६ अमोनिया-अणु संयुक्त होकर $Co(NH_3)_6Cl_3$ यौगिक बनता है, जिससे आयन इस प्रकार बनते हैं—

$$Co(NH_3)_6Cl_3 = Co(NH_3)_6^{+++} + 3\,Cl^-$$

कोबल्टिक आयन का ऋणाणु विन्यास (२, ८, १४) है। अमोनिया के नाइट्रोजन में ऋणाणु का एक युग्म (:) बिना उपयोग के है—

```
  H
H:N̈:
  H
```

यदि कोबल्टिक आयन के साथ इस प्रकार के ६ अमोनिया अणु संयुक्त हो जायँ, तो षट्एमिनो कोबल्ट आयन, $Co(NH_3)_6^{+++}$, में कोबल्ट को १२ ऋणाणु अमोनियन से मिलेंगे, और केन्द्रीय कोबल्ट आयन के चारों ओर ऋणाणु विन्यास (२, ८, १४, १२) हो जायगा अर्थात् कुल ऋणाणुओं की संख्या ३६ हो जायगी जो निष्क्रिय गैस क्रुप्टन की है।

$$\left[\begin{array}{c} N_3H \searrow \quad \swarrow NH_3 \\ H_3N \rightarrow Co \leftarrow NH_3 \\ N_3H \nearrow \quad \nwarrow NH \end{array}\right]^{+++}$$

इसी प्रकार $K_4\ Fe\ (CN)_6$, और $K_3\ Fe\ (CN)_6$ की संकीर्ण आयनों की रचना प्रदर्शित की जा सकती है।

$$4\ KCN + Fe\ (CN)_2 = K_4\ Fe\ (CN)_6$$

$$3\ KCN + Fe\ (CN)_3 = K_3\ Fe\ (CN)_6$$

$$\left\{\begin{array}{c} NC \searrow \quad \swarrow CN \\ NC \longrightarrow Fe \longleftarrow CN \\ NC \nearrow \quad \nwarrow CN \end{array}\right\}^{----}$$

फेरोसायनाइड आयन

प्रश्न

१. संयोज्यता के ऋणाणु सिद्धान्त का विवरण लिखो। (दिल्ली बी० एस-सी० (१९३२, १९४१; पंजाब १९२३)

२. संयोज्यता के आधुनिक सिद्धान्तों का वर्णन दो। (प्रयाग, १९३१; पंजाब १९४१)

३. सहसंयोज्यता और वैद्युत् संयोज्यता से तुम क्या समझते हो ? ऐसे यौगिकों के उदाहरण दो, जिनमें इस प्रकार की संयोज्यताओं का उपयोग हुआ हो। (प्रयाग, एम० एस-सी० १९४१)

४. सवर्ग सहसंयोज्यता पर सूक्ष्म टिप्पणी लिखो। सवर्गायन संख्या किसे कहते हैं ?

५. सलफ्यूरिक ऐसिड, फेरोसायनाइड आयन, अमोनियम आयन और फ्लो-सिलिसिक आयन, $Si\ F_6$ का चित्रण करो।

अध्याय ५

संयोज्यता और रासायनिक बन्ध (उत्तरार्ध)

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में तत्त्वों का वर्गीकरण उनकी संयोज्यता पर भी अच्छा प्रकाश डालता है। हाइड्रोजन, लीथियम, सोडियम आदि प्रथम समूह के तत्त्वों की संयोज्यता +१ है। बेरीलियम, मेगनीशियम आदि द्वितीय समूह के तत्त्वों की संयोज्यता +२ है ; इसी प्रकार बोरन, ऐल्यूमीनियम आदि की +३ ; कार्बन, सिलीकन आदि की +४, नाइट्रोजन की +३, +५; ऑक्सीजन और गन्धक की—२ और ६; क्लोरीन, ब्रोमीन की +७ और—१ है, और शून्य समूह के तत्त्वों की शून्य (०) है।

सोडियम की संयोज्यता १ और ऐल्यूमीनियम की ३ है, इससे यह नहीं समझना चाहिए कि सोडियम की अपेक्षा ऐल्यूमीनियम तीन गुनी शक्ति से दूसरे तत्त्व को अपने साथ बाँधता है। इसका केवल अभिप्राय यह है कि क्लोरीन के परमाणुओं के ग्रहण करने में इसकी क्षमता तिगुनी है, अर्थात् सोडियम तत्त्व के एक परमाणु के साथ क्लोरीन का केवल एक परमाणु जुड़ता है, पर ऐल्यूमीनियम के परमाणु के साथ क्लोरीन के तीन परमाणु जुड़कर ऐल्यूमीनियम क्लोराइड बनेगा।

जब किसी तत्त्व की संयोज्यता १ होगी, उसे हम एक-संयोज्य (monovalent या univalent) कहेंगे। जब संयोज्यता २ होगी, हम उस तत्त्व को द्विसंयोज्य (di—या bivalent) कहेंगे। इसी प्रकार से संयोज्यता ३ होने पर त्रिसंयोज्य (tri—या tervalent), संयोज्यता ४ होने पर चतुःसंयोज्य (quadri—या tetravalent), और संयोज्यता ५ होने पर पंचसंयोज्य (quinque— या pentavalent), ६ होने पर षट्संयोज्य (hexavalent), ७ होने पर सप्तसंयोज्य (heptavalent) और आठ होने पर अष्टसंयोज्य (octavalent) कहेंगे।

संयोज्यता की दृष्टि से कुछ तत्त्व कई प्रकार के यौगिक बनाते हैं, जैसे ताम्र की संयोज्यता १ होने पर क्यूप्रस क्लोराइड, $Cu Cl$, बनेगा, और संयोज्यता २ होने पर इसी ताम्र से क्यूप्रिक क्लोराइड, $Cu Cl_2$ बनेगा। दोनों

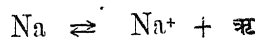
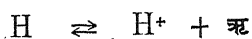
क्लोराइडों के गुण सर्वथा भिन्न हैं। इसी प्रकार फेरस क्लोराइड में लोह तत्त्व की संयोज्यता २ है और फेरिक में ३। मैंगनीज की संयोज्यतायें २, ३, ४, ५, आदि अनेक होती हैं, जिनके आधार पर इनके कई ऑक्साइड जैसे MnO, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_2O_5 आदि संभव हैं।

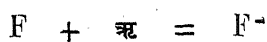
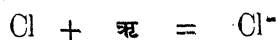
कई परमाणु या कई परमाणु-समूह, आपस में क्यों संयुक्त होते हैं? बहुत दिनों से लोगों का यह विचार रहा है कि इन परमाणुओं पर विद्युत् आवेश होता है। बर्ज़ीलियस ने तो समस्त रासायनिक प्रतिक्रियाओं की व्याख्या विद्युत् धनात्मकता और ऋणात्मकता के आधार पर कर डाली थी। फैरेडे के विद्युत् विच्छेदन के नियमों ने यह स्पष्ट कर दिया कि तत्त्व की संयोज्यता में, और विद्युत् विच्छेदन से इस तत्व के पृथक् होने में कितनी बिजली लगती है, इस बात में कोई सम्बन्ध अवश्य है। फैरेडे के विद्युत् विच्छेदन का नियम यह है कि यदि दो भिन्न लवणों (जैसे सिलवर नाइट्रेट और ताम्र सलफेट) के विलयनों में बिजली की एक सी मात्रा प्रवाहित की जाय तो विद्युत् विच्छेदन द्वारा चाँदी और ताँबा ये धातुयें अपने अपने विद्युत् रासायनिक तुल्यांक के अनुपात में प्रक्षिप्त होंगी। तत्त्व का विद्युत् रासायनिक तुल्यांक उसके परमाणुभार को संयोज्यता से भाग देने पर निकलता है।

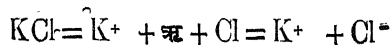
परमाणुओं के ऋणाणु-विन्यास ने संयोज्यता के प्रश्न को समझने में सहायता दी। सन् १६१६ में लेविस (Lewis) और कौसेल (Kossel) ने स्वतन्त्रतः संयोज्यता का सिद्धान्त निश्चित रूप से प्रस्तुत किया। इनके विचारानुसार संयोज्यतायें निम्न प्रकार वर्गीकृत की जा सकती हैं—

विद्युत् संयोज्यता (Electrovalency)—कौसेल के विचारानुसार,

यदि कोई तत्त्व एक या अधिक ऋणाणु दे डालने की प्रवृत्ति रखता है तो उसकी संयोज्यता धनात्मक समझी जाती है, और यदि उस तत्त्व की प्रवृत्ति एक या अधिक ऋणाणु ग्रहण करने की होती है, तो उसकी संयोज्यता ऋणात्मक मानी जाती है। हाइड्रोजन, सोडियम, या पोटैसियम के परमाणु में बाह्यतम परिधि पर एक ऋणाणु है, और इन तत्त्वों की प्रवृत्ति इस एकाकी ऋणाणु को दे डालने की है। यह ऋणाणु पृथक् हो जाने पर ये परमाणु धनात्मक आयन बन जाते हैं—

$$H \rightleftarrows H^{+} + \text{ऋ}$$
$$Na \rightleftarrows Na^{+} + \text{ऋ}$$
$$K \rightleftarrows K^{+} + \text{ऋ}$$

अतः ऐसिडों में हाइड्रोजन, और लवणों में सोडियम, पोटैसियम धनात्मक एकसंयोज्य हैं। फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन आदि तत्त्वों की बाह्यतम परिधि में ७ ऋणाणु हैं, और इन परिधियों की संतृप्ति के लिए ८ ऋणाणु चाहिये, अर्थात् इन तत्त्वों की प्रवृत्ति एक ऋणाणु ग्रहण करने की होगी क्योंकि ऐसा करके ये संतृप्त हो जायंगे। अतः इनकी संयोज्यता ऋणात्मक एक-संयोज्य है।

$$Cl + \text{ऋ} = Cl^{-}$$
$$F + \text{ऋ} = F^{-}$$
$$Br + \text{ऋ} = Br^{-}$$

इन्हीं गुणों के कारण विद्युत् विच्छेदन निम्न प्रकार होता है—

$$KCl = K^{+} + \text{ऋ} + Cl = K^{+} + Cl^{-}$$

धातु तत्त्व ऋणाणु देकर और अधातु तत्त्व ऋणाणु लेकर क्रमशः धनात्मक और ऋणात्मक आयन बनाते हैं। इन आयनों का ऋणाणु उपक्रम शून्य समूह के निश्चेष्ट तत्त्वों जैसा बन जाता है जैसा कि निम्न तालिका द्वारा स्पष्ट है।

आयनों का ऋणाणु उपक्रम

ऋणाणु-गठन	समूह		ऋणाणु उपक्रम	समूह			
	६ ख	७ ख		१ क	२ क	३ क	४ क
निश्चेष्ट गैस [बाह्यतमपरिधि पर ८ऋणाणु]							
He		H^-	२	Li^{1+}	Be^{2+}		
Ne	O^{--}	F^-	२,८	Na^{1+}	Mg^{2+}	Al^+	
A	S^{--}	Cl^-	२,८,८	K^{1+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
Kr	Se^{--}	Br^-	२,८,१८,८	Rb^{1+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}
Xe	Ta^{--}	I^-	२,८,१८,१८,८	Cs^{1+}	Ba^{2+}	La^{3+}	
Rn	Po^{--}	85^-	२,८,१८,३२,१८,८	87^{1+}	Ra^{2+}	Ac^{3+}	Th^{4+}

धनात्मक आयनें जो प्रथम चार समूहों में पायी जाती हैं उनकी गठन ऊपर की तालिका से स्पष्ट है। कुछ आयनें ऐसी हैं जिनकी बाह्यतम परिधि पर १८ ऋणाणु हैं, और कुछ ऐसी भी हैं जिनकी बाहरी परिधियों पर (१८,२) ऋणाणु हैं। ये आयनें परिवर्त्तन-श्रेणियों के तत्वों की हैं। नीचे की तालिका से यह बात स्पष्ट हो जायगी।

ऋणाणु गठन	ऋणाणु उपक्रम	समूह			
		१ ख	२ ख	३ ख	४ ख
[बाहरी परिधि पर १८ ऋणाणु					
Ni° या Cu^+	२,८,१८	Cu^+	Zn^{2+}	Ga	
Pd° या Ag^+	२,८,१८,१८	Ag^+	Cd^+	In^{3+}	Si^{4+}
Pt° या Au^+	२,८,१८,३२,१८	Au^+	Hg^+	Tl^{3+}	Pb^{4+}
[बाहरी परिधियों पर १८+२ ऋणाणु					
Zr°	२,८,१८,२			Ga^{3+}	Ge^{4+}
Cd°	२,८,१८,१८,२			In^{3+}	Sn^{4+}
Hg°	२,८,१८,३२,१८,२			Tl^{3+}	Pb^{4+}

सहसंयोज्यता (Covalency)—ऐसे अध्रुवीय यौगिक जो जल में घुल कर आयन नहीं देते, और जिनके विलयन विद्युत् संचालन नहीं करते, सहसंयोज्यताओं द्वारा बनते हैं। यौगिक बनने पर एक परमाणु अपने १ ऋणाणु का उपयोग करता है, और दूसरा परमाणु अपने १ ऋणाणु का। दोनों के एक एक ऋणाणु से मिलकर दो ऋणाणुओं का एक बन्ध बन जाता है जिसे **सहयोज्य** बन्ध (covalent bond) कहते हैं।

इन सहयोज्य बन्धों के उपयोग से कार्बन हाइड्रोजन से संयुक्त होकर मेथेन, CH_4, देता है और क्लोरीन से संयुक्त होकर कार्बन चतुर्क्लोराइड, $C\ Cl_4$, देता है—

$$\overset{\times}{\underset{\times}{\times C \times}} \quad \times\ 4\cdot H \quad = \quad \begin{array}{c} H \\ \cdot\times \\ H \times C \times H \\ \cdot\times \\ H \end{array}$$

$$\overset{\times}{\underset{\times}{\times C \times}} \quad + 4 \left[\cdot\ddot{Cl}: \right] \quad = \quad \begin{array}{c} \times\times \\ \times Cl \times \\ \times\times\ \times\times\ \times\times \\ \times Cl \times C \times Cl \times \\ \times\times\ \times\times\ \times\times \\ \times Cl \times \\ \times\times \end{array}$$

इसी प्रकार नाइट्रोजन से NH_3 और NCl_3, एवं ऑक्सीजन से H_2O और Cl_2O और फ्लोरीन से HF और $Cl\ F$ यौगिक बनते हैं।

सहयोज्य बन्ध के कारण ही हाइड्रोजन का एक परमाणु दूसरे हाइड्रोजन परमाणु से संयुक्त होकर हाइड्रोजन का अणु (H_2) देता है—

$$H \quad + \quad H \quad = \quad H{:}H \quad \text{या } H_2$$

और इसी प्रकार दो क्लोरीन परमाणुओं से एक क्लोरीन अणु बनता है—

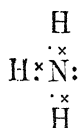
$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}. \quad + \quad .\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \quad = \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \quad \text{या } Cl_2$$

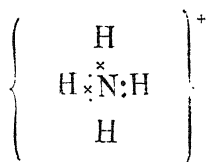
ऑक्सीजन के अणु में प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु के बीच में चार ऋणाणुओं से मिलकर द्विसंयोज्य बन्ध बना है—

$$:\ddot{O}: \quad + \quad :\ddot{O}: \quad = \quad :\ddot{O}::\ddot{O}:$$

सवर्ग संयोज्यता (Coordinate valency)—सहसंयोज्यता की उत्पत्ति में प्रत्येक परमाणु एक एक ऋणाणु देता है। दोनों ही इस दान में भाग लेते हैं। पर यदि एक ही परमाणु दो ऋणाणु दे, और ऋणाणुओं के इस युग्म द्वारा दूसरे परमाणु से संयोग हो तो इस प्रकार उत्पन्न संयोज्यता को **सवर्ग संयोज्यता** कहते हैं।

उदाहरण के लिए अमोनिया गैस का अणु लीजिए। इसकी रचना निम्न प्रकार की है—

$$\begin{matrix} & H & \\ & \cdot\times & \\ H\overset{\times}{\cdot} & N & : \\ & \cdot\times & \\ & H & \end{matrix}$$

इस अमोनिया अणु के पास ऋणाणुओं का एक युग्म ऐसा मुक्त है जो किसी परमाणु से बद्ध नहीं हैं। जब हाइड्रोजन आयन $[H]^+$ इसके संपर्क में आती है (इस आयन में परिधि पर कोई ऋणाणु नहीं है), तो अमोनिया गैस के अणु का मुक्त ऋणाणु युग्म इस आयन से संयुक्त हो जाता है और, अमोनियम आयन, $[NH_4]^+$, बन जाती है—

$$\left\{ \begin{matrix} H \\ H\,\overset{\times}{\underset{\times}{\cdot}}\,N:H \\ H \end{matrix} \right\}^+$$

इसी बात को हम इस प्रकार भी समझ सकते हैं कि पहले तो नाइट्रोजन अपना एक ऋणाणु हाइड्रोजन आयन को दे डालता है और फिर सह संयोज्यताओं द्वारा नाइट्रोजन और हाइड्रोजन संयुक्त हो जाते हैं—

$$\begin{matrix} H \\ H\,\overset{\times}{N}\!: \\ \overset{\cdot\times}{H} \end{matrix} + H^+ = \begin{matrix} H \\ H\times\overset{\cdot\times}{N}\cdot \\ H \end{matrix} \rightarrow \cdot H^+ \rightleftharpoons \cdot\left\{ \begin{matrix} H \\ H\overset{\times}{\cdot}\overset{\cdot\times}{N}:H \\ \overset{\cdot\times}{H} \end{matrix} \right\}^+$$

दाता गृहीता

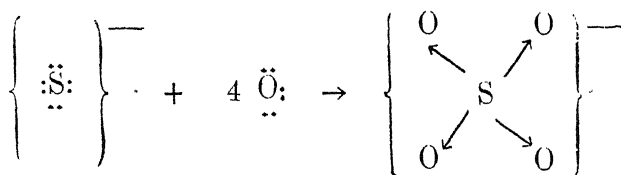
इस क्रिया में नाइट्रोजन दाता (donor) है, और हाइड्रोजन गृहीता (acceptor) है। दान की दिशा को तीर के चिह्न (→) से भी सूचित कर सकते हैं—

$$\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H—N \rightarrow H \\ | \\ H \end{array} \right]^{+}$$

सवर्ग संयोज्यता को शर चिह्न (→) से संयुक्त करके सलफेट आयन (SO_4^{--}) को निम्न प्रकार चित्रित करेंगे।

$$\left[\begin{array}{ccc} O & & O \\ \nwarrow & & \nearrow \\ & S & \\ \swarrow & & \searrow \\ O & & O \end{array} \right]^{--}$$

इसमें गन्धक का परमाणु दाता और ऑक्सीजन के परमाणु गृहीता थे। गन्धक की बाहरी परिधि में ६ ऋणाणु हैं। सोडियम सलफेट के समान यौगिक बनने पर इसे दो ऋणाणु सोडियम के आयन बनने पर मिले। इस प्रकार गन्धक की बाहरी परिधि पर कुल ८ ऋणाणुओं से बने ४ युग्म हो गए—

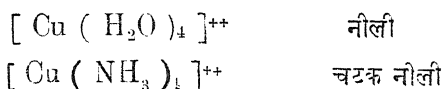
$$\left[\; :\ddot{\underset{..}{S}}: \; \right]^{--} + 4\, \ddot{\underset{..}{O}}: \rightarrow \left[\begin{array}{ccc} O & & O \\ \nwarrow & & \nearrow \\ & S & \\ \swarrow & & \searrow \\ O & & O \end{array} \right]^{--}$$

ऑक्सीजन की बाहरी परिधि पर ६ ऋणाणु हैं, जिनसे ३ युग्म बनते हैं। गन्धक के ४ युग्म ४ ऑक्सीजन परमाणु के बीच में बँट कर इस प्रकार सलफेट आयन बन जाती है।

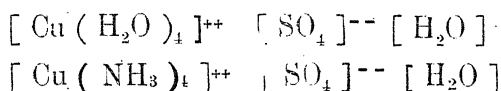
सवर्ग संयोज्य संख्या (Coordination Number)—रसायन में हमें अनेक प्रकार के संकीर्ण यौगिक (complex compounds) मिलते हैं। इनकी गठन को समझने के लिए सवर्ग संयोज्य संख्याओं की कल्पना की गयी हैं। तत्त्वों की अधिकतम सवर्ग संयोज्य संख्यायें निम्न प्रकार हैं।

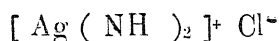
हाइड्रोजन आयन की	२
लीथियम से फ्लोरीन तक के तत्त्वों की	४
सोडियम से क्लोरीन तक के तत्त्वों की	६

कॉपर सल्फेट (निर्जल) रंग रहित होता है, और यह शीघ्र ही पानी लेकर नीला पड़ जाता है। नीले मणिभों की गठन $Cu\,SO_4,\ 5H_2O$ है। इसी प्रकार कॉपर-अमोनियम लवण भी हैं जो चटक नीले रंग के होते हैं— $Cu\,SO_4,\ 4\,NH_3,\ H_2O$। इन उदाहरणों से स्पष्ट है, कि इन यौगिकों के बनने में सवर्ग संयोज्यतायें काम में आती हैं—

$[Cu(H_2O)_4]^{++}$ नीली

$[Cu(NH_3)_4]^{++}$ चटक नीली

पाँचवाँ संयुक्त अणु मणिभ-जाल के बाहर मुक्तावस्था में स्थित है—

$$[Cu(H_2O)_4]^{++}\ [SO_4]^{--}\ [H_2O]$$
$$[Cu(NH_3)_4]^{++}\ [SO_4]^{--}\ [H_2O]$$

इन्हीं सवर्ग संयोज्यताओं के कारण रजत के संकीर्ण यौगिक बनते हैं—$[Ag(NH_3)_2]Cl$। इसमें रजत की सवर्ग संयोज्य संख्या २ है।)

$$[Ag(NH\ \ )_2]^+\ Cl^-$$

पोटैसियम फेरोसायनाइड, और फेरिसायनाइड में भी इनका उपयोग होता है—$K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$। इनमें लोहे की सवर्ग संयोज्य संख्या ६ है।

सवर्ग संयोज्यताओं द्वारा मुख्य तत्त्व का ऋणाणुविन्यास निश्चेष्ट गैसों के विन्यास के निकट पहुँचने का प्रयत्न करता है। कुछ संकीर्ण यौगिकों में तो बिल्कुल ऐसा हो ही जाता है। ये यौगिक प्रतिचुम्बकीय (diamagnetic) हो जाते हैं। नीचे की तालिका में स्थायी संकीर्ण यौगिकों की ऋणाणु संख्यायें दी गयी हैं।

तत्त्व	ऋणाणुओं की संख्या	संवर्ग संयोज्य संख्या	संयोज्यता	संकीर्ण में ऋणाणु	निश्चेष्ट गैस
क्रोमियम	२४	६	३	३३	
लोहा (फेरिक)	२६	६	३	३५	
,, (फेरस)	२६	६	२	३६	
कोबल्ट	२७	६	३	३६	
निकेल	२८	६	२	३८	३६
,,	२८	४	२	३४	
ताम्र	२९	४	२	३५	
यशद	३०	४	२	३६	
,,	३०	६	२	४०	
मौलिब्डीनम	४२	८	४	५४	
रोडियम	४५	६	३	५४	५४
पैलेडियम	४६	४	२	५२	
इरीडियम	७७	६	३	८६	
प्लेटिनम (इक)	७८	६	४	८६	८६
,, (अस)	७८	४	२	८४	
स्वर्ण	७९	४	१	८६	

उदाहरण—(१) पोटैसियम फेरोसायनाइड, $K_4Fe(CN)_6$—

लोहे के अपने ऋणाणु २६

पोटैसियम आयन से बनने पर मिले ४

६ (CN) समूहों द्वारा मिले ६

योग ३६ (आर्गन-विन्यास)

(२) पोटैसियम प्लेटिनि-क्लोराइड, $K_2[Pt_{iv}Cl_6]$

प्लेटिनम के अपने ऋणाणु ७८

पोटैसियम बनने पर मिले २

६ क्लोरीन परमाणुओं द्वारा ६

योग ८६ (रेडन-विन्यास)

(३) कौबल्टैमिन, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$—

कोबल्ट के अपने ऋणाणु	२७
६ अमोनिया अणुओं से	१२
[प्रत्येक नाइट्रोजन से २ ऋणाणु]	
योग	[illegible]
आयन बनने पर ३ क्लोरीनों को दिए	३
शेष योग	[illegible] (आर्गन-विन्यास)

प्रश्न

१—संयोज्यतायें कितने प्रकार की होती हैं ?

२—विद्युत् संयोज्यता, सहसंयोज्यता और सवर्ग संयोज्यताओं [illegible] टिप्पणियाँ लिखिए।

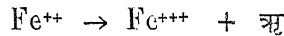
३—संकीर्ण यौगिकों में संयोज्यतायें किस प्रकार स्थित हो[illegible] बताइए।

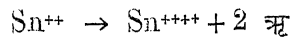
अध्याय ६

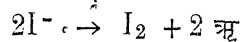
उपचयन और अपचयन

[Oxidation and Reduction]

उपचयन या ऑक्सीकरण (oxidation) का मूल भाव तो ऑक्सीजन का योग करना था, और इसी प्रकार अपचयन या अवकरण (reduction) से अभिप्राय ऑक्सीजन निकाल लेने से था। ये शब्द अब भी इन अभिप्रायों के लिए प्रयोग में आते हैं, और यही नहीं, अब तो इन शब्दों के क्षेत्र में उन प्रतिक्रियाओं की भी गणना होती है जिनमें ऑक्सीजन भाग ही नहीं लेता। संयोज्यता के ऋणाणु सिद्धान्त के अनुसार उपचयन का अभिप्राय उन सभी प्रतिक्रियाओं से है जिनमें एक या अधिक ऋणाणुओं की हानि होती हो। अपचयन या अवकरण इसका उलटा है, अर्थात् अपचयन संबंधी समस्त प्रतिक्रियाओं में एक या अधिक ऋणाणुओं का लाभ होता है। उदाहरणतः, फेरस लोहे से फेरिक लोहा उपचयन से तब बनेगा जब एक ऋणाणु की हानि होगी—

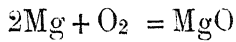
$$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + \text{ऋ}$$

इसी प्रकार स्टैनस से स्टैनिक बनते समय दो ऋणाणुओं की हानि होकर उपचयन होगा—

$$Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} + 2 \text{ ऋ}$$

आयोडीन आयन उपचित होकर आयोडीन अणु तब बनेगी जब इसमें से दो ऋणाणुओं की निम्न प्रकार हानि होगी—

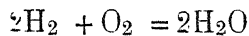
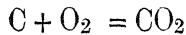
$$2I^{-} \rightarrow I_2 + 2 \text{ ऋ}$$

ऋणाणुओं के निकलने पर आयन या परमाणु कम ऋणात्मक अथवा अधिक धनात्मक हो जाता है। अधिक धनात्मक हो जाने का अर्थ उपचयन और इसी प्रकार अधिक ऋणात्मक हो जाने का अर्थ अपचयन है।

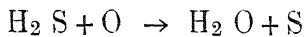
हम यहाँ उपचयन और अपचयन संबंधी कुछ मुख्य प्रतिक्रियाओं को देंगे।

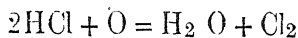
(क) ऑक्सीजन के योग होने पर उपचयन—मेगनीशियम और ऑक्सीजन के योग से मेगनीशियम ऑक्साइड का बनना—

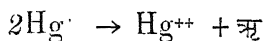
$$2Mg + O_2 = MgO$$

इसी प्रकार निम्न प्रतिक्रियाएँ साधारण उपचयन की हैं—

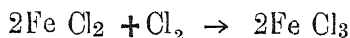
$$C + O_2 = CO_2$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

(ख) हाइड्रोजन के पृथक् होने पर उपचयन—जैसे हाइड्रोजन सलफाइड के उपचित होने पर गन्धक का बनना—

$$H_2S + O \rightarrow H_2O + S$$

अथवा हाइड्रोजन क्लोराइड के उपचित होने पर क्लोरीन का बनना—

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$

(ग) ऋणाणुओं की हानि होने पर उपचयन— जैसा कि स्टैनस से स्टैनिक, फेरस से फेरिक और आयोडीन आयन से आयोडीन अणु का बनना ऊपर बताया जा चुका है। इसी प्रकार मरक्यूरस से मरक्यूरिक आयन का बनना—

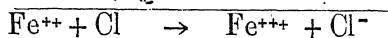
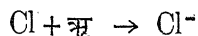
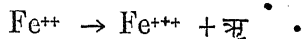
$$2Hg^{\cdot} \rightarrow Hg^{++} + \text{ऋ}$$

अथवा पूरी प्रतिक्रियाएँ ऐसे लिखी जा सकती हैं—

$$2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

उपचयन संबंधी कुछ विशेष प्रतिक्रियाओं की ऋणाणु सिद्धान्त पर यहाँ व्याख्या की जावेगी—

(क) फेरस लोहे से फेरिक बनना (क्लोरीन या ब्रोमीन की विद्यमानता में)

$$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + \text{ऋ}$$

$$Cl + \text{ऋ} \rightarrow Cl^-$$

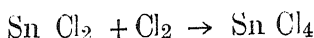
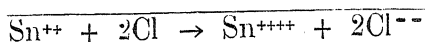
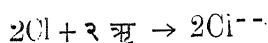
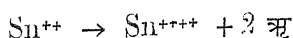
$$\overline{Fe^{++} + Cl \rightarrow Fe^{+++} + Cl^-}$$

इस प्रकार फेरस आयन का उपचयन होकर फैरिक बनता है, और साथ ही साथ क्लोरीन का अपचयन होने से क्लोरीन आयन बनता है।

(ख) स्टेनस क्लोराइड और क्लोरीन से स्टेनिक क्लोराइड बनना—

$$Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} + 2 \text{ ऋ}$$

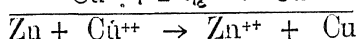
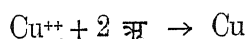
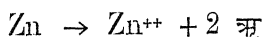
$$2Cl + २ \text{ ऋ} \rightarrow 2Cl^{--}$$

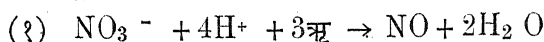
$$Sn^{++} + 2Cl \rightarrow Sn^{++++} + 2Cl^{--}$$

$$Sn\ Cl_2 + Cl_2 \rightarrow Sn\ Cl_4$$

(ग) ताम्रलवण के विलयन में जब यशद धातु डाली जाती है, तो ताम्र का अपचयन और यशद का उपचयन निम्न प्रकार होता है—

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2 \text{ ऋ}$$

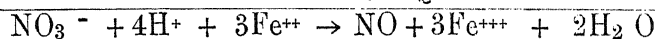
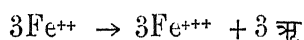
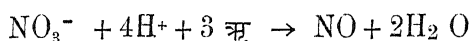
$$Cu^{++} + 2 \text{ ऋ} \rightarrow Cu$$

$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$$

(घ) नाइट्रिक ऐसिड कई प्रकार से उपचयन करता है।

(१) $NO_3^{-} + 4H^{+} + 3\text{ऋ} \rightarrow NO + 2H_2O$

क्योंकि तीन ऋणाणुओं से इसका संबंध होता है अतः इन प्रतिक्रियाओं में यह त्रिसंयोज्य उपचायक है। फ़ेरस लोहा नाइट्रिक ऐसिड के साथ उपचित होकर फेरिक निम्न प्रकार बनता है—

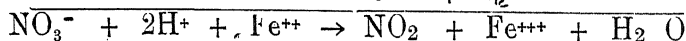
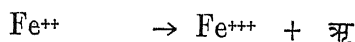
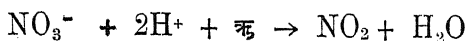
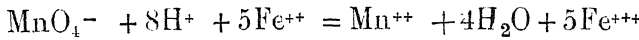
$$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3 \text{ ऋ} \rightarrow NO + 2H_2O$$

$$3Fe^{++} \rightarrow 3Fe^{+++} + 3 \text{ ऋ}$$

$$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3Fe^{++} \rightarrow NO + 3Fe^{+++} + 2H_2O$$

(२) यदि इन प्रतिक्रियाओं में नाइट्रिक ऑक्साइड के स्थान में नाइट्रोजन परौक्साइड निकले तो निम्न प्रतिक्रिया के समान नाइट्रिक ऐसिड एकसंयोज्य उपचायक होगा—

$$NO_3^{-} + 2H^{+} + \text{ऋ} \rightarrow NO_2 + H_2O$$

$$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + \text{ऋ}$$

$$NO_3^{-} + 2H^{+} + Fe^{++} \rightarrow NO_2 + Fe^{+++} + H_2O$$

(ङ) आम्ल विलयनों में पोटैसियम परमैंगनेट पंचसंयोज्य उपचायक है—

$$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5 \text{ ऋ} = Mn^{++} + 4H_2O$$

$$5Fe^{++} = 5Fe^{+++} + 5 \text{ ऋ}$$

$$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5Fe^{++} = Mn^{++} + 4H_2O + 5Fe^{+++}$$

इस प्रतिक्रिया को साधारणतया इस प्रकार चित्रित करते हैं—

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$
$$10FeSO_4 + 5H_2SO_4 + 5O = 5Fe_2(SO_4)_3 + 5H_2O$$
$$2K^+ + 2MnO_4^- + 16H^+ + 18SO_4^{--} + 10Fe^{++} = 2K^+ + 18SO_4^{--} + 8H_2O + 2Mn^{++} + 10Fe^{+++}$$

दोनों ओर से समान आयनों को निकाल देने पर और २ से भाग देने पर—

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{++} = Mn^{++} + 4H_2O + 5Fe^{+++}$$

(च) शिथिल या क्षारीय विलयन में पोटैसियम परमैंगनेट से मैंगनीज़ द्विऑक्साइड बनता है। इस प्रतिक्रिया में पोटैसियम परमैंगनेट त्रिसंयोज्य उपचायक है।

ऐसा समझा जा सकता है कि मैंगनीज़ की (+७) संयोज्यता अपचित होकर (+४) हो गयी है। इस प्रकार यह त्रिसंयोज्य उपचायक है। क्षार की विद्यमानता में परमैंगनेट से पहले मैंगनेट (K_2MnO_4) बनता है—

$$2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + O$$
$$2K_2MnO_4 + 3H_2O = 2MnO_2 + 4KOH + 2O$$
$$2KMnO_4 + 2KOH + 2K_2MnO_4 + 3H_2O = 2K_2MnO_4 + 2MnO_2 + H_2O + 4KOH + 3O$$

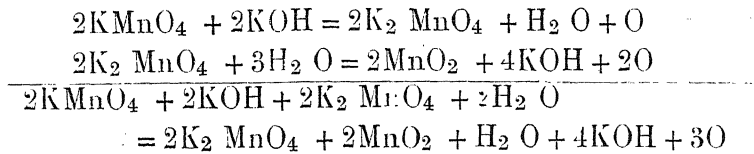
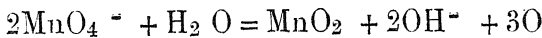
दोनों ओर से K_2MnO_4, KOH और H_2O निकाल देने से—

$$2KMnO_4 + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + 3O$$

समीकरण में से समान आयन निकाल देने से—

$$2MnO_4^- + H_2O = MnO_2 + 2OH^- + 3O$$

उदाहरणतः क्षारीय विलयन में पोटैसियम परमैंगनेट से एथिल एलकोहल के उपचयन से ऐसीटिक ऐसिड मिलेगा—

$$CH_3CH_2OH + 2O = CH_3COOH + H_2O$$

(छ) पोटैसियम द्विक्रोमेट, $K_2Cr_2O_7$, षड्संयोज्य उपचायक है, जैसा कि निम्न समीकरण से स्पष्ट होगा—

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6\,\text{ऋ} = 2Cr^{+++} + 7H_2O$$
$$6Fe^{++} = 6Fe^{+++} + 6\,\text{ऋ}$$
$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6Fe^{++} = 2Cr^{+++} + 6Fe^{+++} + 7H_2O$$

इस प्रतिक्रिया के आधार पर विलयन में फेरस सलफेट का पोटैसियम द्विक्रोमेट से इस प्रकार उपचयन होता है—

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4H_2 SO_4 = K_2 SO_4 + Cr_2 (SO_4)_3 + 4H_2 O + 3O$$

$$6FeSO_4 + 3H_2 SO_4 + 3O = 3Fe_2 (SO_4)_3 + 3H_2 O$$

$$2K^+ + Cr_2 O_7^{--} + 14H^+ + 6Fe^{++} + 13SO_4^{--} = 2K^+ + 13SO_4^{--} + 2Cr^{+++} + 7H_2 O + 6Fe^{+++}$$

दोनों ओर से समान आयन निकाल देने पर—

$$Cr_2 O_7^{--} + 14H^{++} + 6Fe^{++} = 2Cr^{+++} + 6Fe^{+++} + 7H_2O$$

आर्सीनियस ऑक्साइड, $As_2 O_3$, द्वारा अपचयन—आर्सीनियस ऑक्साइड में आर्सेनिक की संयोज्यता धनात्मक ३ है। पानी में घोलने पर यह आर्सेनाइट आयन, AsO_3^{---} देता है। यह अपचायक रस है, और अपचयन प्रतिक्रियाओं में आर्सेनाइट आयन उपचित होकर आर्सीनेट, AsO_4^{---} आयन बन जाता है, जिसमें आर्सेनिक की संयोज्यता धनात्मक ५ है। अतः प्रति आर्सेनिक परमाणु की संयोज्यता + २ बढ़ जाती है। आर्सीनियस ऑक्साइड में दो आर्सेनिक परमाणु हैं। अतः इस ऑक्साइड के प्रत्येक अणु की धनात्मक संयोज्यता ४ बढ़ जाती है। अतः यह ऑक्साइड चतुःसंयोज्य अपचायक है—

$$AsO_3^{---} + 2OH^- \rightarrow AsO_4^{---} + H_2 O + 2 \text{ ऋ}$$

अथवा—

$$As_2 O_3 + 3H_2 O = 2H_3 AsO_3$$

$$2H_3 AsO_3 + 2O = H_3 AsO_4$$

या $AsO_3^{---} + O = AsO_4^{---}$

स्पष्ट है कि

$$2K_2 Cr_2 O_7 \equiv 3As_2 O_3 \equiv 6O \equiv 12H$$

क्योंकि द्विक्रोमेट के २ अणु में से ६ ऑक्सीजन परमाणु उपचयन के लिए मिलेंगे, और ये ६ ऑक्सीजन परमाणु ३ अणु $As_2 O_3$ का उपचयन करेंगे—

$$3As_2 O_3 + 6O = 3As_2 O_5$$

हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा अपचयन—हाइड्रोजन सलफाइड में गन्धक की संयोज्यता ऋणात्मक २ है (S^{--})—

$$H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{--}$$

यह सलफाइड जब अपचयन करता है, तो गन्धक अवक्षिप्त हो जाता है, जिस पर कोई आवेश नहीं है—

$$S^{--} \rightarrow S + 2 \text{ ऋ}$$

अतः इस अवक्षेप में गन्धक की संयोज्यता शून्य है। अतः अपचयन की प्रतिक्रिया में २ का अन्तर हुआ। अतः हाइड्रोजन सलफाइड द्विसंयोज्य अपचायक है।

अब द्विक्रोमेट से यदि इसकी प्रतिक्रिया हो तो निम्न सम्बन्ध रहेगा—

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6 \text{ ऋ} = 2Cr^{+++} + 7H_2O$$
$$3S^{--} = 3S + 6 \text{ ऋ}$$

अतः

$$Cr_2O_7^{--} + 3S^{--} + 14H^+ = 3Cr^{+++} + 7H_2O + 3S$$

अर्थात् द्विक्रोमेट का एक अणु ३ हाइड्रोजन सलफाइड के अणुओं का उपचयन करेगा—

$$K_2Cr_2O_7 \equiv 3H_2S \equiv 3O \equiv 12H$$

प्रश्न

१ उपचयन और अपचयन किसे कहते हैं? दोनों के उदाहरण दो।

२ कुछ उपचायक और अपचायक रसों के नाम बताओ और वे किस प्रकार उपचयन और अपचयन करते हैं यह स्पष्ट करो।

३ क्या ये वाक्य ठीक हैं—उपचयन में धनात्मक संयोज्यता बढ़ती और ऋणात्मक संयोज्यता घटती है; अपचयन में इसका उलटा होता है?

४ ऋणाणु सिद्धान्त के आधार पर उपचयन और अपचयन की व्याख्या करो।

५ ऋणाणु विधि के आधार पर निम्न समीकरणों की पूर्ति करो—

(क) KNO_3 (गरम करने पर) $+ C \rightarrow KNO_2 + CO_2$

(ख) $H_3 AsO_3 + Cl_2 + H_2 O \rightarrow H_3 AsO_4 + HCl$

(ग) $FeBr_3 + H_2 S \rightarrow FeBr_2 + HBr + S$

(घ) $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2 O$

(ङ) $Zn + H_2 SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2 S + H_2 O$

६. आयनिक पद्धति पर निम्न प्रतिक्रियाओं की पूर्ति करो—

(क) $K_2 Cr_2 O_7 + HCl \rightarrow KCl + CrCl_3 + H_2 O + Cl_2$

(ख) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2 SO_4 \rightarrow K_2 SO_4 + Mn SO_4 + Fe_2 (SO_4)_3 + H_2 O$

(ग) $Na_2 Cr_2 O_7 + H_2 SO_3 + H_2 SO_4 \rightarrow Na_2 SO_4 + Cr_2 (SO_4)_3 + H_2 O$

(घ) $H_2 S + I_2 \rightarrow ?$

(ङ) $HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow ?$

अध्याय ७

धातु और धातुकर्म

[Metals and Metallurgy]

धातुओं का हमारा ज्ञान बहुत पुराना है। यजुर्वेद के एक मंत्र (१८।१३) में हिरण्य (सोना), अयस् (काँसा), श्यांम (ताँबा), लोह (लोहा), सीस (सीसा), त्रपु (रांगा या टीन), इन धातुओं का उल्लेख आया है[१]। छान्दोग्य उपनिषद् में भी सुवर्ण, रजत, त्रपु, सीस और लोह का वर्णन है[२]। कौटलीय अर्थ शास्त्र में रूप्य (चाँदी), ताम्र या शुल्व (ताँबा), सीस, त्रपु, एवं वैकृन्तक (इस्पाती लोहा), आरकूट, वृत्त, कंस और ताल लोहों का और सुवर्ण (सोने) का विशेष वर्णन है। धातुओं को खान में से निकालने की विधियाँ भी दी हैं। ईसाइयों के पुराने टेस्टामेंट में छः धातुओं–सोना, चाँदी, ताँबा, लोहा, त्रपु और सीसा--का उल्लेख आता है। संभवतः यूनानियों के समय से पारे को भी धातुओं की श्रेणी में सम्मिलित किया जाने लगा। १५ वीं शताब्दी में बेसिलियस वेलण्टाइन (Basilius Valentine) ने एण्टीमनी धातु का आविष्कार किया, और उसने यशद (ज़िंक) और बिसमथ का भी कुछ उल्लेख किया। १७३०-४० में स्वेडिश व्यक्ति ब्राण्ड (Swede Brand) ने आर्सेनिक और कोबल्ट की खोज की और दोनों को धातु की श्रेणी में रक्खा। लगभग इसी समय वार्ड (Ward) को प्लैटिनम का पता लगा। १७७४ में क्रोन्सटेट (Cronstedt) ने निकेल की और शीले (Scheele) ने मैंगनीज़ की खोज की। डि-एल्हूजर्ट (D'Elhujart) नाम के दो भाइयों ने १७८३ में टंग्सटन तैयार किया ; १७८२ में जेल्म (Hjelm) ने मॉलिबडीनम ऑक्साइड से मॉलिबडीनम धातु प्राप्त की। क्लेपरॉथ (Klaproth) ने

---

१ हिरण्यं च मे अयश्च मे श्यामं च मे लोहं च मे सीसं च मे त्रपु च मे यज्ञेन कल्पताम् (यजु० १८।१३)

२ लवणेन सुवर्णं संदध्यात्, सुवर्णेन रजतं, रजतेन त्रपु, त्रपुणा सीसं सीसेन लोहं, लोहेन दारु, दारु चर्म्मणा। (छान्दोग्य ४।१७।७)

१७८६ में भ्रम से यूरेनियम ऑक्साइड को ही यूरेनियम धातु समझा। सन् १८४१ में पेलिगॉट (Peligot) ने सबसे पहले शुद्ध यूरेनियम धातु प्राप्त की। म्यूलर वान राइशनबाख (Muller von Reichenbach) ने १७८२ में टाइटेनियम, १७६७ में बौकेलिन (Vauquelin) ने क्रोमियम ; हैचट (Hatchett) ने १८०१ में टाइटेनियम, और प्लैटिनम खनिजों से १८०३ में वुलेस्टन (Wollaston) ने पैलेडियम और रोडियम धातुएँ प्राप्त कीं।

सन् १८०७ में डेवी (Davy) ने सोडियम और पोटैसियम धातुओं को विद्युत् विच्छेदन की विधियों से तैयार किया। १८२८ में वूह्लर (Wohler) ने ऐल्यूमीनियम धातु की, और १८२३ में बुसी (Bussy) ने मेगनीशियम धातु की खोज की। १८१८ में स्ट्रोमेयर (Stromeyer) ने कैडमियम धातु को पृथक् किया।

सन् १८६१ में बुन्सन और करशाफ (Bunsen and Kirchhoff) ने वर्णानुक्रम-विश्लेषण (spectrum analysis) की नींव डाली और सीज़ियम और रूबीडियम नाम की दो धातुओं का पता लगाया। क्रूक्स ने १८६१ में थैलियम की, राइश (Reich) और रिक्टर (Richter) ने १८६३ में इरिडियम की, और लीकॉक़ डि बॉयबोड्राँ (Lecoq de Boisbaudran) ने १८७५ में गैलियम की इसी वर्णानुक्रम विश्लेपण की पद्धति से खोज की। रॉस्को (Roscoe) ने १८६७ में वैनेडियम धातु प्राप्त की।

कच्ची धातु या अयस्क (Ore)— सभी धातुएँ शुद्ध रूप में खानों में नहीं पायी जाती हैं। प्रकृति में ये बहुधा ऑक्सीजन, कार्बद, गन्धक, फॉस-फोरस, सिलिकन आदि तत्त्वों से संयुक्त मिलती हैं। धातुओं के इन यौगिकों या मिश्रणों को जिनका उपयोग शुद्ध धातु बनाने में किया जाता है, **कच्ची धातु** या **अयस्क** (ore) कहते हैं। संस्कृत में अयस् शब्द धातु-मात्र के लिये प्रयुक्त होता है, और जिन पदार्थों से धातुएँ निकाली जा सकें उन्हें अयस्क कहते हैं।

ये अयस्क चार विभागों में विभाजित किए जा सकते हैं—

(१) वे अयस्क जिनमें मूल्यवान धातुएँ शुद्ध तत्त्वरूप में थोड़ी बहुत मात्रा में विद्यमान रहती हैं। जैसे सोने की स्वर्णभर अवसाद (auriferous deposit), या प्लैटिनम धातु वाले अयस्क।

(२) ऑक्सीकृत अयस्क (Oxidised ores)—इन अयस्कों में

धातुएँ ऑक्सीजन से संयुक्त रहती हैं। इस वर्ग में (क) ऑक्साइड अयस्क (जैसे लोहे, ताँबे, यशद, पारे आदि के); (ख) जलीयित (hydrated) ऑक्साइड (ताँबे, मैंगनीज आदि के); (ग) कार्बोनेट (ताँबे, सीसे, मैंगनीज़ के); (घ) सिलिकेट (ताँबे, जस्ते, निकेल के); (ङ) फॉसफेट (जैसे सीस के) भी सम्मिलित हैं।

चित्र ३४—अश्म-भंजक

(३) गन्धकयुक्त अयस्क और आर्सेनिक युक्त अयस्क—जैसे, ताम्र, सीस, पारद या लोह के माक्षिक (pyrites), निकेल का अयस्क (कुफ्फर निकेल, जो निकेल का आर्सेनाइड है।)

(४) हैलॉयड अयस्क (Haloid ores)—इस वर्ग में वे अयस्क हैं, जिनमें धातुएँ क्लोरीन, फ्लोरीन आदि हैलोजन तत्त्वों से संयुक्त रहती हैं, जैसे हॉर्न-सिलवर ($AgCl$), कार्नेलाइट (Mg-K-क्लोराइड), क्रायोलाइट (Al-Na-फ्लोराइड), फ्लोरस्पार (CaF_2) आदि।

चित्र ३५—पत्थरों को महीन करने वाली मशीन

प्रारम्भिक प्रतिक्रियायें—भूमि अथवा पहाड़ों की चट्टानों और शिलाओं के बीच में अयस्क या खनिज के पिंड दबे हुए मिलते हैं। इस पिंड के साथ बहुधा कुछ ऐसा भी पिंड मिला होता है जिसे त्याज्य या गैंग (Gangue) कहते हैं। यह पिंड काट कर या तोड़ कर अलग कर दिया जाता है। यह अयस्क का अनावश्यक भाग है।

त्याज्य अंश को निकाल कर अयस्क का जो भाग बचा, वह बहुधा

बड़े बड़े ढोकों (lump) के रूप में होता है। इन्हें पेषणी यंत्रों (grinding mills) में पीस कर बारीक किया जाता है। पुरानी विधियों में यह कार्य्य हाथ से चलायी जाने वाली चक्कियों में होता था, पर अब बिजली से चलने वाले भञ्जकों (breakers) द्वारा यह काम संपादित होता है। यहाँ चित्र ३४ में एक अश्मभंजक (stone breaker) दिखाया गया है।

अयस्क परिवेषण (Ore dressing)—खान में से निकले हुए अयस्क को ज्यों का त्यों धातु-निष्कर्षण (metal extraction) के काम में नहीं ला सकते। इसके साथ कुछ प्रारम्भिक क्रियायें करनी पड़ती हैं, जिनके हो जाने के बाद अयस्क इस योग्य बनता है कि अब इससे धातु निकाली जाय। इन प्रारम्भिक क्रियाओं को **अयस्क-परिवेषण** कहते हैं।

अयस्क परिवेषण के अन्तर्गत पाँच प्रकार की क्रियायें हैं। यह आवश्यक नहीं है कि प्रत्येक अयस्क के साथ परिवेषण की ये पाँचों प्रकार की क्रियायें की जायँ।

(१) **हस्त चयन** (Hand picking)—हथौड़े से अयस्क के पिंड तोड़े जाते हैं, और टुकड़ों में से शुद्ध अयस्क हाथ से चुन लेते हैं। अनावश्यक टुकड़ों को बीन और चुन कर अलग कर देते हैं।

(२) **गुरुत्व पृथक्करण** (Gravity separation)—धातुओं के शुद्ध अयस्क अन्य त्याज्य भागों की अपेक्षा भारी होते हैं। जिस प्रकार सूप से दाल और भूसी अलग की जा सकती है, उसी प्रकार **केन्द्रापसारी पृथक्करों** (centrifugal separator) द्वारा संचालित करके अयस्क के हलके पिंड भारी पिंडों से पृथक् कर दिए जाते है। कभी-कभी पानी के साथ खदबदा करके भारी और हलके पिंड अलग-अलग तहों में पृथक् कर लिए जाते हैं। भारी पिंड नीचे की तह में बैठते हैं, और हलके पिंड ऊपर की तहों में आ जाते हैं।

(३) **चुम्बकीय पृथक्करण** (Magnetic separation)—जिन अयस्कों में लोहे के अंश होते हैं, उनका परिवेषण इस विधि से करते हैं। इस काम के लिये विद्युच्चुम्बकों (electro-magnets) का प्रयोग होता है। चमड़े या पीतल की पट्टी पर अयस्क के चूर्ण को रखते हैं। यह पट्टी यंत्र द्वारा धीरे-धीरे विद्युत्-चुम्बक के ध्रुवों के बीच में से खसकती है (चित्र ३७)।

अयस्क का वह भाग जो चुम्बक के प्रति आकर्षित होता है, खिंच कर

चित्र ३६—अयस्क तोड़ने की मशीन। यह हाथ से और बिजली से चलती है।

एक ओर गिरने लगता है, और अचुम्बकीय अंश दूसरी ओर गिर पड़ता है। इस प्रकार अयस्क के चुम्बकीय और अचुम्बकीय भागों का पृथक्करण हो जाता है।

(४) **स्थिर-वैद्युत सान्द्रीकरण विधि** (Electrostatic concentration method)—इस विधि में विद्युत् आवेश से युक्त पृष्ठ का उपयोग करते हैं। धातु वाले अंशों पर विद्युत् आवेश शीघ्र उत्पन्न हो जाता है, और अधातु अंश दूसरे स्थान पर पृथक् हो जाते है। प्रबल विद्युत् क्षेत्र का प्रयोग इस विधि में करते हैं। अयस्क को अभिनत पृष्ठों (inclined plane) पर रखते हैं। ये पृष्ठ विद्युद् क्षेत्र में धीरे-धीरे चक्कर लगाते हैं।

चित्र ३७—चुम्बकीय पृथक्करण

(५) उत्प्लावन या फेन विधि (Flotation process)—अयस्क को महीन पीस लेते हैं, और फिर इसे पानी में छोड़ते हैं। पानी में तारपीन का तेल या क्रेसिलिक (cresylic) ऐसिड थोड़ी सी मात्रा में मिला देते हैं। अब पानी के भीतर ज़ोरों से हवा धोंकी जाती है। ऐसा करने पर बहुत सा झाग या फेन उठता है। पृष्ठ तनाव (surface tension) के बलों के

चित्र ३८—फेन उत्प्लावन विधि

द्वारा अयस्क के धातु कण खिंच कर फेन के साथ ऊपर उठ आते हैं, और पथरीला भाग नीचे बैठ जाता है। यशद और सीस के सलफाइडों को इस प्रकार अयस्क से पृथक् करते है। यहां चित्र ३८ में फेन उत्प्लावन यंत्र दिया गया हैं।

जल के साथ धोना—पिसे हुए अयस्क चूर्ण को जब पानी के साथ खदबदाया जाता है, तो भारी कण नीचे बैठ जाते हैं। अगर इस चूर्ण को पानी के प्रवाह के संसर्ग में लावें, तो हलके कण प्रवाह के साथ बहने लगेंगे और भारी कण पीछे रह जावेंगे।

अयस्क के मोटे चूरे को जिग (jig) नामक यंत्रों में धोया जाता है। जिग एक प्रकार के ऐसे सन्दूक होते हैं, जिनके पेंदे जाली के बने होते हैं। ये सन्दूक पानी में लटके होते हैं, और यंत्र द्वारा पानी के भीतर ऊपर नीचे चलाए जाते हैं। ऐसा करने पर भारी कण नीचे की ओर बैठने लगते हैं, और हलके कण ऊपर आ जाते हैं। हलके कणों का स्तर काँछ कर अलग कर दिया जाता है।

अगर अयस्क का चूरा महीन हुआ तो उन्हें हाइड्रौलिक क्लासिफायर (hydraulic classifier) में पानी के संपर्क में लाया जाता है। एक क्लासिफायर चित्र ३६ में दिखाया गया है। पानी नीचे से ऊपर को चढ़ता है, और महीन चूरा ऊपर से नीचे को गिरता है। पानी अयस्क में के हलके भाग को बहा ले जाता है, और अयस्क का भारी भाग नीचे बैठ जाता है।

चित्र ३६—हाइड्रौलिक क्लासिफायर

यह स्मरण रखना चाहिए कि अयस्क के भारी भाग में ही उपयोगी धातु होती है।

कभी-कभी ढालू रेकों (तख्तों) पर अयस्क को पानी के साथ-साथ धोते हैं। चित्र ४० में वंग अयस्क को धोने की विधि दी है।

अयस्क का निस्तापन (Calcination)—निस्तापन विधि में अयस्क

चित्र ४०—वंग अयस्कों को धोने का रेक

को जोरों से गरम किया जाता है। ऐसा करने से इसका कुछ भाग निकल जाता है। बहुधा निस्तापन में कार्बन द्विऑक्साइड निकाल कर कार्बोनेट को ऑक्साइड में परिणत करना या हाइड्रौक्साइड को ऑक्साइड में परिणत करना होता है। चूने के पत्थर (limestone) के निस्तापन से चूना, मेगनेसाइट के निस्तापन से मेगनीशिया, या बौक्साइट के निस्तापन से निर्जल ऐल्यूमिना प्राप्त होते हैं। निस्तप्त (calcined) अयस्क से फिर धातु प्राप्त करने की प्रतिक्रियायें की जाती हैं।

अयस्क का जारण (Roasting)—अयस्क को कभी-कभी हवा में विशेष उद्देश्य से तपाया जाता है। इस प्रतिक्रिया को जारण कहते हैं। द्रवणांक के नीचे तक ही तापक्रम रखते हैं। जारण करते समय कभी-कभी कुछ अन्य पदार्थ भी मिला दिए जाते हैं।

निस्तापन भी एक प्रकार का जारण है, परन्तु निस्तापन का उद्देश्य केवल पानी या कार्बन द्विऑक्साइड का निकालना होता है। जारण में बहुधा अयस्क का ऑक्सीकरण होता है। जारण को हम प्रतिक्रियाओं के हिसाब से चार भागों में बाँट सकते हैं—

(१) **ऑक्सीकारक जारण** (Oxidising roasting)—इस जारण प्रतिक्रिया में अयस्क का ऑक्सीकरण होता है, अथवा इसका गन्धक, आर्सेनिक या एण्टीमनी निकल जाता है, और धातु का ऑक्साइड रह जाता है।

$$2CuS_2 + 5O_2 = CuO_2 + 4SO_2$$

(२) **वात जारण** (Blast roasting)—खनिज में हवा के झोंके प्रवाहित किए जाते हैं, और ऐसा करने पर अयस्क का गन्धक निकल जाता है, और ऑक्साइड रह जाता है। गेलीना (लेड सलफ़ाइड) और ताम्र माक्षिक (Cu pyrites) के साथ कहीं-कहीं इस प्रकार का जारण करते हैं।

(३) **क्लोराइडकारक जारण** (Chloridising roasting)—इस विधि में अयस्क को क्लोराइड में परिणत करते हैं। अयस्क को बहुधा नमक के साथ हवा की विद्यमानता में गरम करते हैं। अगर चाँदी के किसी अयस्क में गन्धक, आर्सेनिक या एण्टीमनी हो, तो नमक मिला कर हवा में गरम करने पर उससे रजत क्लोराइड, Ag Cl, मिलेगा।

(४) **सलफेटकारक जारण** (Sulphating roasting)—अगर किसी सलफाइड अयस्क का आंशिक ऑक्सीकरण किया जाय, तो सलफाइड से सलफेट बनेगा—

$$CuS_2 + 3O_2 = CuSO_4 + SO_2$$

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

इस सलफेट का उपयोग बाद को धातु बनाने की प्रतिक्रियाओं में किया जा सकता है। ये सलफेट बहुधा विलेय होते हैं। पानी में इनके विलयन तैयार हो जाते हैं, और अयस्क के अविलेय अंश पृथक् हो जाते हैं।

द्रावक (Flux) **और गलित** (Slag)—अयस्क में बहुधा मिट्टी मिली होती है, और यह आवश्यक होता है कि इसे अलग किया जाय। अयस्क में कुछ ऐसे पदार्थ इस काम के लिए मिलाए जाते हैं, जिन्हें द्रावक कहते हैं। तपाए जाने पर ये मिट्टी के साथ मिलकर शीघ्र गलने वाले यौगिक बनाते हैं। गला हुआ यह अंश बह कर अलग हो जाता है। इस अंश को गलित या स्यन्द (slag) कहते हैं।

कुछ अयस्क तो स्वतः-द्राव होते हैं, क्योंकि इनमें कुछ त्याज्य (gangue) अंश ऐसा होता है, जो गरम करने पर गल जाता है। इन अयस्कों में किसी अन्य द्रावक के मिलने की आवश्यकता नहीं होती। अलोह (nonfertous) धातुओं के अयस्कों में निम्न द्रावक मिलाए जाते हैं—लोहे के ऑक्साइड, चूने का पत्थर, बालू मिली मिट्टी (सिकतामय अयस्क), फ्लोरस्पार।

ताँबे, सीसे और चाँदी के अयस्कों में बालू होती है। इनमें जब लोह ऑक्साइड मिलाते हैं, तो शीघ्र गलनीय लोह सिलिकेट बनते हैं—

$$SiO_2 + FeO = Fe\ SiO_3$$

इसी प्रकार चूना मिलाने पर कैलसियम मेटासिलिकेट बनता है जो शीघ्र गलता है—

$$CaO + SiO_2 = Ca\ SiO_3$$

कभी-कभी फेरस सिलिकेट और कैलसियम सिलिकेट दोनों साथ-साथ बनाना लाभकर होता है। चूना मिला देने से गलित जल्दी नीचे के तापक्रम पर ही बन जाता है, और हलका भी होता है।

गली अवस्था में फ्लोरस्पार बहुत पतला गलित देता है। इसलिये गलितों की स्यन्दता या द्रवता बढ़ाने के लिये फ्लोरस्पार द्रावक बहुत अच्छा माना गया है। यह बेरियम और कैलसियम सलफेटों के साथ गलनीय यौगिक बनाता है।

गलित अधिकतर मेटासिलिकेट होते हैं। अधिकतर निम्न भस्मों से सम्बन्धित होते हैं—

$$MgO, Al_2O_3, FeO, CaO, ZnO, MnO.$$

भट्टियां या भ्राष्ट्र (Furnaces)—धातु तैयार करने का काम भ्राष्ट्र या भट्टियों में किया जाता है। हर एक काम के लिए अलग-अलग तरह की भट्टी बनानी पड़ती है। चूने के पत्थर से चूना बनाने के भट्ठे से तो सभी परिचित हैं। इसी प्रकार भट्टों (kiln) का व्यवहार अनेक रासायनिक प्रक्रियाओं में होता है।

धातु विज्ञान में काम आने वाली भट्टियाँ बहुधा चार प्रकार की होती हैं—

(१) **वात भट्टी** (Blast furnace)—ये भट्टियाँ ऊँची मीनार की तरह बनी होती हैं। निचले भाग में गलित निकालने का मार्ग बना होता है। ऊपर धुओं (flue) के निकलने का मार्ग होता है। भट्टी के भीतर हवा धौंकने का प्रबन्ध होता है। जिन नलों या मार्गों द्वारा हवा धौंकी जाती है उन्हें टायर (tuyeres) कहते हैं। इन टायरों के ऊपर ही एक बड़ी सी मूषा (crucible) या अंगीठी (hearth) होती है। भट्टी के मुख पर एक शंकु (cone) के आकार का आवरण होता है जिस के साथ ज़ंज़ीर लगी होती है, ज़ंज़ीर ढीली करने पर शंकु नीचे आ जाता है, और मुख द्वार खुल जाता है। इस द्वार से भट्टी के भीतर अयस्क और ईंधन (कोक आदि) मिला कर छोड़ा जाता है। ज़ंज़ीर खींच लेने पर भट्टी का मुखद्वार शंकु से सट जाता है, और इस प्रकार बन्द हो जाता है।

भट्टी का तापक्रम ऊपर से नीचे की ओर क्रमशः अधिक होता जाता है। भिन्न-भिन्न तापक्रम पर अयस्क के साथ भिन्न-भिन्न प्रतिक्रियायें होती हैं। वात भट्टी का उपयोग लोहे के अध्याय में देखिये।

(२) **क्षेपक भट्टी** (Reverberatory furnace)—इस प्रकार की [भट्टी में] ईंधन और अयस्क परस्पर साथ मिला कर नहीं तपाये जाते।

भट्टी के एक स्थान पर ईंधन जलता है। भट्टी से निकली ज्वाला और इसकी गैसें ही अयस्क के सम्पर्क में भट्टी के दूसरे स्थान में आती हैं। भट्टी का वेश्म (chamber) अनुप्रस्थ (horizontal) होता है, और इसके दो भाग होते हैं, एक छोटा और एक बड़ा। छोटे भाग में ईंधन जलता है, और बड़े भाग में अयस्क के साथ क्रिया होती है। बड़े भाग की भूमि (bed) पर अयस्क रखते हैं। भट्टी की छत कुछ मेहराबनुमा एक ओर को झुकती जाती है। उन्नतोदर (concave) आकार के कारण ज्वालाओं की गरमी परावर्त्तित होकर अयस्क के ऊपर केंद्रित हो जाती है। ताप के इस प्रकार परावर्त्तित या परिक्षिप्त होने के कारण भट्टी को क्षेपक भट्टी कहते हैं।

इस भट्टी का उपयोग अपचयन और उपचयन दोनों प्रकार की क्रियाओं के लिए हो सकता है। यदि अपचयन (reduction) करना हो तो अयस्क के साथ अपचायक पदार्थ मिला देते हैं, और यदि उपचयन करना हो तो भट्टी में अयस्क के ऊपर हवा के प्रवाह का प्रबन्ध करते हैं।

वंग या सीसा धातु तैयार करने में क्षेपक भट्टी का प्रयोग होता है। इन अध्यायों को देखिए।

अपावृत भट्टी (Muffle furnace)—इन भट्टियों में एक अपावृत (ढका) वेश्म होता है जो चारो ओर से आग के सम्पर्क में आता है। वेश्म में अयस्क रक्खा जाता है, और प्रतिक्रिया में जो पदार्थ बनते हैं, वे अपावृत वेश्म के दूसरे द्वारों से बाहर निकल आते हैं। इस प्रकार अपावृत भट्टियों में ऐसा आयोजन होता है कि ईंधन से निकली गैसें, और अयस्क के जारण आदि से बने पदार्थ एक दूसरे के सम्पर्क से बचे रहते हैं। विशेष कारणों से यह बात वाञ्च्छनीय होती है कि इन दोनों में सम्पर्क न हो। ताम्र की धातुक्रिया में इस भट्टी का उपयोग देखिये।

पुनरोत्पादित भट्टियाँ (Regenerated furnaces)—ये भट्टियाँ विशेष काम के लिए होती हैं। भट्टियों से जो धुआँ निकलता है, वह भी गरम होता है, और इस धुआँ को चिमनी द्वारा आकाश में छोड़ दिया जाय, तो इसकी गरमी का उपयोग नहीं हो पाता। पुनरोत्पादित भट्टियों में धुयें के साथ गई हुई गरमी का फिर उपयोग कर लिया जाता है। इस धुयें की गरमी से हवा का एक प्रवाह गरम करते हैं, और यह गरम हवा फिर भट्टी में जाती है,

और भट्टी को गरमी पहुँचाती है। इस प्रकार पुनरोत्पादित भट्टियों में ईंधन की मितव्ययता हो जाती है।

बिजली की भट्टियाँ या विद्युत् भ्राष्ट्र (Electric furnaces)—जिन स्थानों पर सस्ती बिजली प्राप्त होती है, वहाँ बिजली की सहायता से भट्टियाँ प्रज्वलित की जाती हैं। बिजली की भट्टियाँ तीन प्रकार की हो सकती हैं—

(क) प्रतिरोध भ्राष्ट्र (Resistance furnace)—बिजली की धारा जब किसी चालक में होकर बहती है, तो चालक के प्रतिरोध के कारण ताप उत्पन्न होता है, जैसे कि बिजली के स्टोवों में। इस ताप का बृहद् परिमाण में भट्टियों में उपयोग होता है। कभी कभी तो अयस्क-मिश्रण ही प्रतिरोधक द्रव्य का काम करता है, और इससे स्वतः ताप उत्पन्न होता है। कभी-कभी मिश्रण में कुचालक पदार्थों की शलाकायें (rod) अवस्थित करदी जाती हैं। विद्युत् धारा के प्रवाह पर ये शलाकायें उत्तप्त हो जाती हैं, और इनकी गरमी से अयस्क मिश्रण गरम हो उठता है। किसी किसी प्रतिरोध भ्राष्ट्र का शरीर ही ऐसे प्रतिरोधक द्रव्य का बना होता हैं, कि विद्युत् धारा के प्रवाह पर भ्राष्ट्र दहकने लगती है। काँच की नलिका पर निक्रोम (nichrome) तार लपेट कर साधारण काम के लिए छोटी प्रतिरोध-भ्राष्ट्र बना सकते हैं।

(ख) **चाप-भ्राष्ट्र** (Arc furnace)—इन भट्टियों में कार्बन एलेक्ट्रोडों के बीच में बिजली की धारा से चाप स्थापित करते हैं। एलेक्ट्रोडों के बीच की हवा प्रबल विद्युत् क्षेत्र में चालक बन जाती है, और एक एलेक्ट्रोड से दूसरे एलेक्ट्रोड तक चिनगारियाँ चलने लगती हैं। इन चिनगारियों से ही धनुष के आकार का उत्तप्त चाप बन जाता है। इन चिनगारियों की गरमी से अयस्क मिश्रण में प्रतिक्रियायें आरम्भ होती हैं।

(ग) **उपपादन भ्राष्ट्र** (Induction furnace)—भट्टी की भूमि पर रक्खा हुआ अयस्क द्रव्य इन भट्टियों में उपपादन वेष्ठन (induction coil) की द्वितीयक कुंडली (secondary circuit) का काम देता है। प्राथमिक कुंडली में विद्युत् धारा प्रवाहित करते हैं, और इस अयस्क द्रव्य में द्वितीयक उपपादित धारायें उत्पन्न होती हैं। ये धारायें अयस्क द्रव्य को गरम कर देती हैं।

विद्युत् भ्राष्ट्रों में ३०००° तक के लगभग का तापक्रम प्राप्त हो सकता है। कोयले की भट्टियों में तापक्रम इतना अधिक नहीं हो पाता।

अग्निजित या दुर्द्राव्य पदार्थ (Refractory material)—हमने देखा कि बिजली की भट्टियों में अत्यन्त ऊँचा तापक्रम प्राप्त हो सकता है। पर इस ऊँचे तापक्रम को सहन कर सकने वाली भट्टियाँ भी होनी चाहिए। कहीं यह न होजाय, कि इस ऊँचे तापक्रम पर भट्टियां गल कर गिर जायँ। भट्टियों के बनाने में काम आने वाले वे समस्त पदार्थ जो ऊँचे तापक्रम पर भी न गलें अग्निजित या दुर्द्राव्य पदार्थ कहलाते हैं।

भट्टियाँ ऐसे पदार्थों की बननी चाहिए जो ऊँचे तापक्रमों तक न गलें। यदि तापक्रम एकदम ऊँचा कर दिया जाय, या एक दम गिरा दिया जाय, तो ये पदार्थ फटें भी नहीं। ऊँचे तापक्रमों पर ये पदार्थ उच्च दाब का भी सहन कर सकें। ये पदार्थ भट्टियों में उत्पन्न गलित या स्यन्द (slag) द्रव्य के साथ रासायनिक प्रतिक्रियायें भी न करें, यह भी आवश्यक है।

दुर्द्राव्य अग्निजित पदार्थों की ईंटें बनायी जाती हैं, और भट्टियों में अन्दर की ओर चिनाई करके इनका अस्तर (lining) किया होता है। अग्निजित पदार्थों की प्रकृति अम्लीय या भस्मीय दोनों हो सकती है।

अम्लीय दुर्द्राव्य पदार्थ ये हैं—जेनिस्टर (ganister), जिसमें ६२% सिलिका और २·७% ऐल्यूमिना होता है; क्वार्ट्ज़, और बालू के बने अर्थात् सैकत (siliceous) पदार्थ।

भस्मीय दुर्द्राव्य—जैसे चूना, डोलोमाइट, या मेगनेसाइट।

शिथिल दुर्द्राव्य—ग्रेफाइट, क्रोमाइट, अस्थि-भस्म

अर्ध शिथिल दुर्द्राव्य—अग्निजित मिट्टी जिसमें ५०-६५% सिलिकन और २५-३५% ऐल्यूमिना होता है।

सिलिका और केओलिन मिट्टी १७४०° तक का तापक्रम सहन कर सकती है। बौक्साइट की बनी ईंटें १८००° तक, शुद्ध ऐल्यूमिना की २०००° तक और मेगनीशिया एवं क्रोमाइट की बनी ईंटें २२००° तक के तापक्रम को सह सकती हैं। ग्रेफाइट की बनी मूषा सबसे ऊँचा तापक्रम सह सकती है, क्योंकि यह गलती ही नहीं, और न मृदु पड़ती है। पर इसे हवा से बचाना चाहिए, नहीं तो यह जल जायगी। ज़रकोनिया सबसे अच्छा दुर्द्राव्य पदार्थ है जो २६००° तक तापक्रम को अच्छी तरह सह लेता है।

धातुओं का शोधन (Refining)—धातु कर्म द्वारा आरम्भ में बनी धातु बहुत शुद्ध नहीं होती। कभी-कभी इस धातु में अन्य धातुओं के भी अंश

विद्यमान होते हैं, और कुछ गन्धक, आर्सेनिक, कार्बन या फॉसफोरस भी होता है। इन धातुओं से यदि परम शुद्ध धातु तैयार करनी हो, तो कुछ और क्रियायें भी करनी पड़ती हैं। ये क्रियायें साधारणतः चार कोटि की हैं—

(क) धातु में कुछ अयस्क मिला कर फिर गरम करना—मान लो कि अयस्क को हमने कार्बन या लोहे के साथ अपचित या अवकृत (reduce) किया था, और जो धातु मिली उसमें थोड़ा सा कार्बन या लोहा भी मिला रह गया जिसे हमें अलग करना है। हिसाब लगा कर इस अशुद्ध धातु में थोड़ा सा अयस्क और मिला कर गरम करो। यह अयस्क उस बचे हुए कार्बन या लोहे के साथ प्रतिक्रिया करेगा।

(ख) द्राव विधि (Liquation process)—कभी-कभी ऐसा होता है कि धातु में मिला अपद्रव्य (impurity) धातु की अपेक्षा कम गलनीय होता है। गलनीयता (fusibility) की इस भिन्नता का उपयोग करके जो भी कोई शोधन विधि व्यवहार में लायी जाती है, उसे द्राव विधि कहते हैं। सीसे और यशद के मिश्रण को यशद के द्रवणांक से थोड़े से ऊपर तापक्रम तक गलाते हैं। इस प्रकार यशद को सीसे से पृथक् कर सकते हैं। इस तापक्रम पर सीसा गलनीय नहीं है, और न यह गले हुये यशद में विलेय ही है। यह धीरे-धीरे नीचे बैठ जाता है।

(ग) उपचयन या ऑक्सीकरण विधि (Oxidation process)—कभी-कभी धातु की अपेक्षा उसमें मिला अपद्रव्य अधिक शीघ्र ऑक्सीकृत हो सकता है। इस सिद्धान्त के आधार पर भी धातुओं का शोधन करना संभव है। धातु को पहले गला लेते हैं, और फिर द्रवावस्था में इसे वायु के प्रवाह के प्रभाव में लाते हैं। अपद्रव्य के जो ऑक्साइड बनते हैं, उनकी तह द्रव धातु के ऊपर मलाई की तरह जम जाती है। इस तह को हटा लेते हैं। कभी-कभी धातु के अपद्रव्य का ऑक्सीकरण उस धातु के ऑक्साइड को मिलाकर ही करते हैं। मान लो कि ताँबे में थोड़ा सा कोयला मिला रह गया है। इसमें थोड़ा सा ताँबे का ऑक्साइड और मिला कर गरम करें तो कोयला दूर हो जायगा—

$$C + CuO = Cu + CO$$

(घ) विद्युत् विच्छेदन विधि (Electrolytic process)—इस विधि में अशुद्ध धातु को धन एलेक्ट्रोड (एनोड) बनाते हैं, और ऋण

एलेक्ट्रोड (कैथोड) किसी भी ऐसी दूसरी शुद्ध धातु का होता है, जिस पर से जमी हुई शुद्ध धातु की तह पृथक् की जा सके। बीच में माध्यम धातु के एक लवण का विलयन रखते हैं,—जैसे ताँबे के शोधन के लिए ताम्र सलफेट का विलयन। कैथोड पर शुद्ध ताँबा जमा होगा।

धातुकर्म के लिए सामान्य अयस्क—धातुयें तैयार करने के लिए निम्न अयस्कों का बहुधा उपयोग होता है।

ऑक्साइड

हेमेटाइट	Fe_2O_3
लिमोनाइट	Fe_2O_3, य H_2O
मेग्नेटाइट	Fe_3O_4
केसिटेराइट	SnO_2
पायरोलुसाइट	MnO_2
बौक्साइट	Al_2O_3, य H_2O

सलफाइड

गेलीना	PbS
स्फेलेराइट	ZnS
पाइराइट	FeS_2
चेल्कोसाइट	Cu_2S
स्टिबनाइट	Sb_2S_3
सिनेबार	HgS
ग्रीनोकाइट	CdS
बिसमुथिनाइट	Bi_2S_3

कार्बोनेट

सेरुसाइट	$PbCO_3$
सिडेराइट	$FeCO_3$
स्मिथसनाइट	$ZnCO_3$
कैलसाइट	$CaCO_3$
मेगनेसाइट	$MgCO_3$
मेलेकाइट	$Cu(OH)_2$, $CuCO_3$

स्ट्रौंशियेनाइट	$SrCO_3$
विदेराइट	$CaCO_3$

सलफेट

जिप्सम	$CaSO_4, 2H_2O$
सेलेसाइट	$SrSO_4$
बेराइट	$BaSO_4$
एंग्लेसाइट	$PbSO_4$

क्लोराइड

हार्नसिलवर	$AgCl$
कार्नेलाइट	$MgCl_2, KCl, 6H_2O$
नमक	$NaCl$

आर्सेनाइड

कोबल्ट ग्लान्स	$(Co, Fe) AsS$
स्पाइस कोबल्ट और स्मेल्टाइट	$(Co, Ni, Fe) As_2$
निकेल ग्लान्स	$Ni AsS$
स्पेरिलाइट	$Pt As_2$

सिलिकेट

केओलिन	$Al_2H_2(SiO_4)_2, H_2O$
अभ्रक	$KAl_3 H_2 (SiO_4)_3$
फेल्सपार	$Na Al Si_3O_4$
वूलस्टनाइट	$Ca SiO_3$

धातु कर्म की सामान्य प्रतिक्रियायें—(१) अगर अयस्क ऑक्साइड हो तो इसे बहुधा कोक, कोयला या कार्बन के साथ गरम करते हैं। अपचयन विधि (reduction) से धातु प्राप्त होती है।

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$
$$SnO_2 + 2C = 2Sn + 2CO$$
$$MnO_2 + 2C = Mn + 2CO$$

अगर अयस्क दुर्द्राव्य हो, तो अपचयन ऐल्यूमीनियम धातु से किया जाता है। इस काम के लिये गोल्डश्मिट की तापन-विधि (Goldschmidt

thermit process) काम में आती है। अयस्क में ऐल्यूमीनियम का चूर्ण मिलाते हैं, और फिर इसे मेगनीशियम के पलीते से जलाते हैं।

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$
$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4\ Al_2O_3$$

(२) अपचयन द्वारा क्षार तत्त्व बनाना—बहुधा क्षारतत्त्व विद्युत् विच्छेदन की विधि से बनाए जाते हैं। पर इस विधि के आविष्कार के पूर्व अपचयन द्वारा भी इन्हें बनाते थे। कास्टिक सोडा को लोह कार्बाइड के साथ लोहे के भभकों में १०००° पर गरम करें तो सोडियम मिलेगा—

$$6NaOH + 2C = 2Na + 2Na_2CO_3 + 3H_2$$

लोहे की बोतलों में पोटैसियम कार्बोनेट को कार्बन के साथ गरम करें, तो पोटैसियम मिलेगा—

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$$

बेरियम ऑक्साइड को शून्य में ऐल्यूमीनियम के साथ गरम करें, तो बेरियम धातु मिलेगी—

$$3BaO + 2Al = 3Ba + Al_2O_3$$

(३) अगर अयस्क सलफाइड हो, तो इसका हवा में जारण (roasting) करते हैं। ऐसा करने से सलफाइड अयस्क ऑक्साइड में परिणत हो जाता है, और फिर इस ऑक्साइड को कार्बन से अपचित करते हैं—

$$\left.\begin{array}{l} 2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2 \\ ZnO + C = Zn + CO \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2 \\ Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO \end{array}\right\}$$

सलफाइड अयस्क को यदि कम हवा में ऑक्सीकृत करें तो इससे सलफेट मिलता है। जैसे गेलीना से सीस सलफेट—

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$

ऐसी अवस्था में कुछ विशेष कठिनाइयाँ उपस्थित होती हैं। क्षेपक का विशेष प्रबन्ध करना पड़ता है।

सिनेबार, HgS, अकेले जारण से शुद्ध पारा देता है—

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

इसे "वायु-अपचयन विधि" (air reduction process) कहते हैं, क्योंकि इसमें सलफाइड का अपचयन होता है, न कि धातु का ऑक्सीकरण।

(४) **विद्युत् विच्छेदन की विधि से** (Electrolysis)—क्षार और क्षारीय पार्थिव तत्त्वों को शुद्ध धातु के रूप में तैयार करने के लिए विद्युत् विच्छेदन विधि का उपयोग करते हैं। इन तत्त्वों के हेलाइडों को गलाते हैं, और यदि वे शीघ्र न गलें तो उनमें पोटैसियम क्लोराइड मिला देते हैं। ऐसा करने से वे आसानी से गल जाते हैं। लोहे के बेलनाकार पात्रों में विद्युत् विच्छेदन करते हैं। कैथोड लोहे का होता है और एनोड बहुधा निकेल का।

नीचे की सारणी में दिया गया है कि किस धातु के लिये कौन सा द्रव्य गला कर विद्युत् विच्छेदन करना चाहिए—

धातु	विद्युत् विच्छेदन के लिये द्रव्य
सोडियम	$NaOH$
पोटैसियम	KOH या $KCl + CaCl_2$
लीथियम	पिरीडिन में $LiCl$; या $KCl + LiCl$
कैलसियम	$CaCl_2 + CaF_2$
बेरियम	$BaCl_2 + KCl$
स्ट्रौंशियम	$SrCl_2 + KCl$ (या $+ NH_4Cl$)
मेगनीशियम	कार्नेलाइट $+ CaF_2$

प्रश्न

१ धातुकर्म के लिये किस प्रकार के खनिज लिए जाते हैं और उनके साथ साधारणतया कौन कौन सी क्रियायें की जाती हैं ?

२ अयस्क परिवेषण किसे कहते हैं ? इसके अन्तर्गत कौन कौन सी क्रियायें हैं ?

३ चुम्बकीय पृथक्करण और फेन उत्प्लावन विधि विस्तार से लिखो।

४ धातुओं का शोधन किस प्रकार करते हैं?

५ भट्टियाँ कितने प्रकार की होती हैं? वात भट्टी, क्षेपण भट्टी और विद्युत् भट्टी पर टिप्पणी लिखो।

६ अयस्क का जारण कितने प्रकार का होता है?

७ धातुकर्म में द्रावक, गलित (स्यन्द) और त्याज्य किन्हें कहा जाता है?

८ अग्निजित् या दुर्द्राव्य पदार्थों का उपयोग बताओ। ये कितने प्रकार के होते हैं?

अध्याय ८

हाइड्रोजन और पानी

मैंडलीफ के आवर्त्तसंविभाग में हाइड्रोजन का सर्व प्रथम स्थान है। यह तत्व अन्य तत्वों की अपेक्षा सब से हलका है। पानी और लगभग सभी प्राकृतिक कार्बनिक यौगिकों का अंश होने के कारण इस तत्व का विशेष महत्व है। हाइड्रोजन गैस का सब से पुराना उल्लेख १६वीं शताब्दी का मिलता है—पैरासेल्सस ने धातु और अम्लों के संसर्ग से उत्पन्न एक गैस का विवरण लिखा है जो आग लगने पर जल उठती थी। परन्तु यह "ज्वलन शील गैस" कार्बन मोनौक्साइड अथवा हाइड्रोजन सलफाइड आदि गैसों से भिन्न थी—इस बात का परिज्ञान उसके समय के लोगों को न था। सन् १७६६ ई० में कैवेण्डिश (Cavendish) नामक रसायनज्ञ ने इस गैस का स्वतंत्र अस्तित्व प्रमाणित किया। यह गैस उस समय "फ़्लोजिस्टनयुक्त वायु" भी कहलाती थी। कुछ लोग इस गैस को ही फ्लोजिस्टन समझते थे जो अग्नि का एक मुख्य तत्व माना जाता था। सन् १७८३ में फ्रान्सीसी रसायनज्ञ लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने इस गैस

चित्र ४१—कैवेण्डिश

का नाम हाइड्रोजन रक्खा। **हाइड्रो** शब्द का अर्थ पानी, और **जन** शब्द का अर्थ उत्पादक है। पानी का मुख्य तत्त्व होने के कारण हिन्दी में इसका नाम उद्जन भी प्रचलित रहा है (उद=पानी, जन=उत्पादक)। कैवेण्डिश के हाइड्रोजन-अन्वेषण के पूर्व पानी को एक तत्त्व समझा जाता था, पर कैवेण्डिश ने अपने प्रयोगों द्वारा प्रमाणित कर दिया कि पानी तो तत्त्व नहीं है, पर हाइड्रोजन एक तत्त्व है। कैवेण्डिश ने ही यह सिद्ध किया कि पानी दो गैसों के योग से बना है जिन्हें हम आजकल हाइड्रोजन और ऑक्सीजन कहते हैं। आयतन के हिसाब से पानी में दो भाग हाइड्रोजन के और एक भाग ऑक्सीजन के हैं। सन् १८०० में निकोलसन और कार्लायल (Nicholson and Carlyle) ने पानी के विद्युत् विच्छेदन से हाइड्रोजन और ऑक्सीजन तैयार किए, और पानी के अणु का संगठन पूर्णतः निश्चित करने में वे सफल हुए।

प्राप्ति स्थान—मुक्त अवस्था में हाइड्रोजन गैस बहुत ही कम पाई जाती है। ज्वालामुखी पर्वतों से निकली हुई वाष्पों में यह कभी-कभी २०-२५ प्रतिशत तक पाई गई है। अनेक खानों की चट्टानों में थोड़ी सी मात्रा में मिली हुई भी देखी गई है। मिट्टी के तेल के कुएँ से निकली प्राकृतिक गैसों में आयतन के हिसाब से २० प्रतिशत तक देखी गई है। आकाश से टूटे हुए तारों के पत्थरों में भी कभी-कभी यह पाई जाती है। सूर्य के रश्मि-चित्र से प्रकट होता है कि इसके बाहरी वातावरण में हाइड्रोजन की मात्रा बहुत अधिक है।

यौगिक के रूप में हाइड्रोजन अनेक वस्तुओं में पाया जाता है। यह कहने की आवश्यकता नहीं कि हमारे इस भूमंडल का अधिकांश जलमय है और हाइड्रोजन इस जल का प्रधान अंग है। कार्बन और हाइड्रोजन के संयोग से जो यौगिक बनते हैं, वे हाइड्रोकार्बन कहलाते हैं। मिट्टी का तेल हाइड्रोकार्बनों का ही एक मिश्रण है। गंधक और हाइड्रोजन के संयोग से हाइड्रोजन सलफाइड (H_2S) गैस बनती है जो प्रकृति में विशेष स्थलों पर पाई जाती है। हाइड्रोजन सभी अम्लों और क्षारों में पाया जाता है।

आवर्त्त संविभाग में हाइड्रोजन का स्थान—हाइड्रोजन तत्त्व सब तत्त्वों की अपेक्षा हलका है। सब से हलका तत्त्व होने के कारण मैंडलीफ के आवर्त संविभाग में हाइड्रोजन को सब से पहला स्थान प्राप्त है। प्राउट (Prout) का कहना था कि और सब तत्त्व हाइड्रोजन के ही गुणित हैं अर्थात् कई हाइड्रोजन परमाणुओं के योग से अन्य दूसरे तत्त्व बने हुए हैं।

संविभाग में हाइड्रोजन के बाद हीलियम तत्त्व का स्थान है जो एक निश्चेष्ट गैस है। हीलियम के बाद लीथियम है। जिस समूह में लीथियम है उसी में सोडियम, पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम नामक क्षार तत्व हैं। बहुधा हाइड्रोजन को भी इसी समूह में स्थान दिया जाता है पर फ्लोरीन, क्लोरीन आदि सातवें समूह के तत्त्वों से भी हाइड्रोजन बहुत कुछ मिलता जुलता है और इसलिए सातवें समूह में भी इसे सर्वोपरि स्थान देना कुछ अनुचित नहीं है।

हाइड्रोजन के एक परमाणु में बाहरी परिधि पर एक एलेक्ट्रोन या ऋणाणु है और यह पहली परिधि अधिक से अधिक दो ऋणाणु ग्रहण कर सकती है। दूसरे शब्दों में इस परिधि की ऋणाणु संतृप्ति-संख्या दो है। इस प्रकार हाइड्रोजन के परमाणु में ऋणाणु की संख्या संतृप्ति-संख्या से एक कम है। इस बात में यह तत्त्व हैलोजन समूह के फ्लोरीन, क्लोरीन आदि तत्त्वों के समान है क्योंकि उनके परमाणु की बाहरी परिधि पर स्थित ऋणाणुओं की संख्या भी संतृप्ति-संख्या से एक कम है। जैसे हाइड्रोजन के परमाणु में ऋणाणु की एक संख्या और बढ़ा देने से निश्चेष्ट हीलियम गैस का परमाणु प्राप्त हो जाता है, उसी प्रकार फ्लोरीन की परमाणु संख्या एक बढ़ने पर नेओन, क्लोरीन की एक संख्या बढ़ने पर आर्गन आदि गैसें बनती हैं। इस प्रकार परमाणु के गठन की दृष्टि से हाइड्रोजन और हैलोजन गैसों के परमाणुओं में बहुत कुछ समानता है।

परन्तु इससे यह न समझना चाहिए कि हाइड्रोजन के परमाणु और प्रथम समूह के क्षार तत्वों के परमाणुओं में कोई समानता नहीं है। जिस प्रकार क्षार तत्वों के परमाणुओं में सब से बाहरी परिधि पर एक ऋणाणु है उसी प्रकार हाइड्रोजन की एक मात्र परिधि पर भी एक ऋणाणु है और यह ऋणाणु पौली (Pauli) पद्धति के अनुसार स^1 (s^1) तल का है। क्षार तत्वों में भी यह बाहरी परिधि वाला ऋणाणु s^1 तल का है।

$H = 1s^1$

$Li = 1s^2, 2s^1$

$Na = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$

$K = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$

कार्बनिक रसायन के यौगिकों में जिस प्रकार यह देखा जाता है कि प्रत्येक वर्ग का पहला यौगिक उस वर्ग में अनेक दृष्टियों से एक अपवाद

है, उसी प्रकार आवर्त संविभाग का पहला तत्त्व होने के कारण हाइड्रोजन भी एक अपवाद है। तर्क के आधार पर यह निश्चित नहीं किया जा सकता कि इसे पहले समूह में रखना चाहिए, अथवा सातवें में अथवा उन दोनों के बीच में ही इसे कोई स्थान देना चाहिए। हम नीचे कुछ समानताओं का निर्देश करेंगे जिनके आधार पर हाइड्रोजन को पहले अथवा सातवें समूह में रक्खा जा सकता है।

हैलोजन से समानता:—(१) जैसा ऊपर कहा जा चुका है सभी हैलोजनों के परमाणुओं की बाहरी परिधि में ऋणाणुओं की संख्या संतृप्ति-संख्या से १ कम है, उसी प्रकार हाइड्रोजन की परिधि पर स्थित ऋणाणु संख्या उस परिधि की संतृप्ति-संख्या से १ कम है।

तत्त्व	बाहरी परिधि की संतृप्ति संख्या	बाहरी परिधि पर ऋणाणु संख्या
हाइड्रोजन	२	१ = २—१
फ्लोरीन	८	७ = ८—१
क्लोरीन	८	७ = ८—१

(२) हाइड्रोजन का आयनीकरण **विभव** (ionisation potential) उसी श्रेणी का है जिस श्रेणी का हैलोजन तत्त्वों का है। क्षार तत्त्वों का आयनीकरण **विभव** सापेक्षतः बहुत कम है।

तत्त्व	आयनीकरण विभव	
हाइड्रोजन	१३·५४ वोल्ट	
लीथियम		५·३७ वोल्ट
फ्लोरीन	१८·६	
सोडियम		५·१२
क्लोरीन	१३·०	
पोटैसियम		४·३२
ब्रोमीन	११·६४	
रुबीडियम		४·१६

(३) हैलोजन तत्त्वों के समान हाइड्रोजन तत्त्व भी अधातु गैस है। ठोस हाइड्रोजन भी ठोस आयोडीन के समान अधातु है। क्षार तत्त्व तो सभी धातु हैं।

(४) हाइड्रोजन अणु हैलोजन अणुओं के समान ही द्विपरमाणुक (diatomic) हैं अर्थात् इन सब के एक अणु में दो परमाणु हैं :— H_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2। लीथियम, सोडियम, पोटैसियम आदि के अणु एक-परमाणुक हैं। उनके अणुओं के सूत्र Li, Na, K, आदि हैं।

(५) हाइड्रोजन सोडियम के साथ संयुक्त होकर उसी प्रकार हाइड्राइड (Na H) देता है जैसे क्लोरीन आदि क्लोराइड (Na Cl) आदि देते हैं।

(६) हाइड्रोजन कार्बन, सिलीकन और जर्मेनियम के साथ संयुक्त होकर CH_4, $Si H_4$, $Ge H_4$ के समान यौगिक देता है जिनका गठन $C Cl_4$, $Si Cl_4$ और $Ge Cl_4$ के समान है।

(७) कुछ कार्बनिक यौगिकों में हाइड्रोजन के स्थान पर क्लोरीन आसानी से स्थापित किया जा सकता है और इस दृष्टि से भी क्लोरीन और हाइड्रोजन समान हैं। उदाहरणतः एथेन, $C_2 H_6$, में क्रमशः एक-एक हाइड्रोजन क्लोरीन द्वारा स्थापित किया जा सकता है, जिससे $C_2 H_5 Cl$, $C_2 H_2 Cl_4$ आ द यौगिक बनते हैं।

(८) गले हुए लीथियम हाइड्राइड के विद्युत् विच्छेदन से एनोड (धनद्वार) पर हाइड्रोजन गैस उसी प्रकार निकलती है जैसे गले हुए क्लोराइडों के विद्यु त् विच्छेदन से क्लोरीन। इस बात में भी हाइड्रोजन और क्लोरीन समान हैं।

क्षार धातुओं से समानता—(१) यौगिक बनाते समय हाइड्रोजन की विद्यु त्-धनात्मकता उतनी ही प्रबल देखी जाती है जितनी कि सोडियम, पोटैसियम आदि क्षार तत्वों की। क्षार तत्व जिस आसानी से क्लोरीन, ब्रोमीन आदि तत्वों से संयुक्त होते हैं, हाइड्रोजन भी उतनी ही आसानी से उन हैलोजन तत्वों से संयुक्त होकर यौगिक बनाता है।

(२) हाइड्रोजन आयन, H^+, क्षार धातुओं की आयनों, Na^+, K^+ के समान हैं। हाइड्रोजन हैलाइड और क्षार धातुओं के हैलाइड दोनों ही प्रबल विद्युत विच्छेद्य हैं, और विलयन में दोनों ही धनात्मक H^+ और Na^+ या K^+ देते हैं।

(३) हाइड्रोजन क्लोराइड का विद्युत् विच्छेदन करते समय हाइड्रोजन

आयन कैथोड (ऋणद्वार) की ओर उसी प्रकार जाता है जिस प्रकार सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन के समय सोडियम आयन जाता है।

(४) यौगिकों में हाइड्रोजन सोडियम आदि क्षार तत्त्वों के समान धनात्मक एक-संयोज्य है।

(५) हाइड्रोजन के परमाणु में एक मात्र ऋणाणु s^1 तल का है। सोडियम आदि परमाणुओं में भी सबसे बाहरी परिधि का ऋणाणु भी s^1 तल का है।

हाइड्रोजन की प्राप्ति

हाइड्रोजन मुख्यतः तीन प्रकार के पदार्थों से प्राप्त किया जा सकता है—पानी से, अम्लों से और क्षारों से। हाइड्रोजन प्राप्त करने की मुख्य विधियाँ भी तीन प्रकार की हैं—(१) विद्युत् विच्छेदन करके, (२) प्रतिक्रिया द्वारा किसी यौगिक के हाइड्रोजन को दूसरे धनात्मक तत्त्व द्वारा स्थापित करके, और (३) जिन यौगिकों में हाइड्रोजन हो, उन्हें गरम करके उनका हाइड्रोजन पृथक् किया जाय।

विद्युत् विच्छेदन विधि—शुद्ध जल में हाइड्रोजन और हाइड्रौक्सील आयन इतनी कम होती है कि इसका विद्युत् विच्छेदन नहीं किया जा सकता, पर यदि पानी में कोई अम्ल, क्षार या लवण घोल लिया जाय, तो विलयन का विद्युत् विच्छेदन आसानी से होता है और इस प्रतिक्रया में ऋणद्वार (कैथोड) पर हाइड्रोजन गैस निकलती है। यह प्रतिक्रिया इस प्रकार है—मानलो कि हम किसी अम्ल जैसे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, HCl, का विद्युत् विच्छेदन कर रहे हैं—

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

हाइड्रोजन आयन ऋणद्वार पर आकर एक ऋणाणु ग्रहण कर लेंगे और आयन से परमाणु बन जायगा—

$$H^+ + \text{ऋ} \rightarrow H$$

यह परमाणु अकेला नहीं रह सकता। हाइड्रोजन के दो परमाणु मिलकर हाइड्रोजन अणु बन जायगा—

$$H + H \rightarrow H_2 \uparrow$$

यह अणु गैस रूप में ऋणद्वार पर निकलने लगेंगे। इस गैस को यहाँ इकट्ठा किया जा सकता है।

अब मान लीजिए कि हम किसी धातु के लवण घोल कर विद्युत् विच्छेदन कर रहे हैं। मान लो कि यह धातु द्विसंयोज्य (Me^{++}) है। इसके क्लोराइड का विलयन आयनित होने पर इस प्रकार आयन देगा—

$$MeCl_2 \rightarrow Me^{++} + 2Cl^-$$

Me^{++} विद्युत्-विच्छेदन के समय ऋणद्वार की ओर जायगी और वहाँ दो ऋणाणु ग्रहण करेगी—

$$Me^{++} + 2\text{ ऋ} \rightarrow Me$$

इस प्रकार धातु का परमाणु बन गया। यह धातु यदि हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक विद्युत्-धनात्मक है, तो यह पानी के साथ इस प्रकार प्रक्रिया देगी —

$$Me^{++} + 2H_2O \rightarrow Me(OH)_2 + H_2 \uparrow$$

इस प्रकार ऋणद्वार पर हाइड्रोजन निकलेगा।

पर यदि यह धातु हाइड्रोजन की अपेक्षा कम धनात्मक है, तो इसको पानी पर को प्रतिक्रिया नहीं होगी। यह धातु ऋणद्वार पर संचित हो जायगी। अतः हम इस निश्चय पर पहुँचे कि केवल उन धातुओं के पानी में घोलने से हम विद्युत् विच्छेदन द्वारा हाइड्रोजन प्राप्त कर सकते हैं, जो हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक विद्युत् धनात्मक हैं, जैसे सोडियम, कैलसियम, मेगनीशियम आदि।

सलफ्यूरिक अम्ल के हलके विलयन से—यह विधि बहुत धीरे धीरे हाइड्रोजन देती है क्योंकि हम जानते हैं कि हाइड्रोजन का एक तुल्यांक (११. २ लीटर सामान्य तापक्रम और दाब पर) प्राप्त करने के लिए ९६४९४ कूलम्ब बिजली चाहिए अर्थात् २.२५ एम्पीयर की धारा लगभग १२ घंटे तक काम करे। इस प्रकार हाइड्रोजन प्राप्त करने के लिए बहुधा बुन्सन-वोल्टामीटर काम में लाया जाता है। इसमें ऋणद्वार प्लैटिनम का और धनद्वार ज़िंक एमलगम (यशदसंरस) का होता है। सलफ़्यूरिक अम्ल के विच्छेदन से सलफेट समूह (SO_4^{--}) धनद्वार पर जाता है, और यशद या ज़िंक सें यह संयुक्त होकर ज़िंक सलफेट बना देता है। अतः इस ज़िंक एमलगम का परिणाम यह होता है कि धनद्वार पर ऑक्सीजन नहीं निकलता जैसा कि सामान्य रूप से निकलना चाहिये था।

सलफ्यूरिक ऐसिड के विद्युत् विच्छेदन की प्रतिक्रियायें इस प्रकार समझी जा सकती हैं—

(१) आयनीकरण इस प्रकार होता है—

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{--}$$

(२) हाइड्रोजन आयन ऋणद्वार (कैथोड) पर आकर—

$$H^+ + \text{ऋ} \rightarrow H$$
$$H + H \rightarrow H_2 \uparrow$$

इस प्रकार ऋण-द्वार पर हाइड्रोजन निकलता है।

(३) धनद्वार पर सलफेट आयन आतीं हैं, और शेष प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार होती हैं—

$$SO_4^{--} = SO_4 + 2\,\text{ऋ}$$
$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$$
$$O + O = O_2 \uparrow$$

सलफेट आयन ने धनद्वार पर ऋणाणु दे दिए और सलफेट समूह बना। यह फिर पानी के साथ ऑक्सीजन गैस देता है। यह गैस धनद्वार पर इकट्ठा होती है। बुन्सन के वोल्टामीटर में सलफेट मूल और ज़िंक एमलगम में निम्न प्रकार प्रतिक्रिया होती है—

$$SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4$$

अतः इसमें ऑक्सीजन गैस नहीं निकलती।

क्षारों के विद्युत् विच्छेदन से—क्षारों के विलयनों के विद्युत् विच्छेदन

चित्र ४९—बेरीटा के विद्युत् विच्छेदन से हाइड्रोजन

से बहुत शुद्ध हाइड्रोजन मिलता है (सलफ्यूरिक ऐसिड में बहुधा आर्सेनिक की सूक्ष्म मात्रा होती है, जिसके कारण हाइड्रोजन गैस में थोड़ी सी आर्सीन, AsH_3, मिली रहती है)। बेरीटा, $Ba(OH)_2$, का विलयन हाइड्रोजन तैयार करने के लिए बहुत उपयोगी है क्योंकि इसके विलयन में बेरियम कार्बोनेट अविलेय होने के कारण कार्बोनेट नहीं रहता। प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार हैं—

(१) आयनीकरण द्वारा—

$$Ba(OH)_2 = Ba^{++} + 2OH^-$$

(२) ऋण द्वार पर —

$$Ba^{++} + 2\ \text{ऋ} = Ba$$

$$Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2 \uparrow$$

(३) धन द्वार पर—

$$2OH^- = 2\dot{O}H + 2\ \text{ऋ}$$

$$2OH = H_2O + O$$

$$O + O = O_2 \uparrow$$

इस प्रकार ऋण द्वार पर हाइड्रोजन और धन द्वार पर ऑक्सीजन निकलता है। ऋण द्वार पर निकला हुआ यह हाइड्रोजन शुद्ध तो होता है, पर शुष्क नहीं होता। अतः कैलसियम क्लोराइड में होकर इसे प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने से इसकी नमी दूर हो जाती है।

कास्टिक सोडा का व्यापार सोडियम क्लोराइड के विलयन के विद्युत् विच्छेदन से किया जाता है। इस विधि में जो सोडियम बनता है वह पानी से प्रतिक्रिया करके हाइड्रोजन और कास्टिक सोडा बनाता है—

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2 \uparrow$$

हाइड्रोजन बनाने की अन्य विधियाँ—सभी क्षार तत्त्व, जैसे लीथियम, सोडियम, पोटैसियम आदि पानी पर ठंढे तापक्रम पर ही प्रतिक्रिया करके हाइड्रोजन देते हैं। कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम भी और कुछ अंश तक ऐल्यूमीनियम-पारदयुग्म थैलियम और मेगनीशियम भी ऐसा ही करते हैं।

प्रयोगशालाओं में ठंडे पानी से हाइड्रोजन बनाने के लिये सोडियम का बहुधा प्रयोग किया जाता है। प्रतिक्रिया बड़ी उग्रता से होती है, अतः हाइड्रोजन अधिकमात्रा में इस विधि से बनाने में दुर्घटनायें हो सकती हैं। यदि शु हाइड्रोजन बनाना हो तो सोडियम धातु पर भाप प्रवाहित करनी चाहिए—

चित्र ४३—सोडियम पर पानी का प्रभाव

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

सीसा और सोडियम के संकर धातु और सोडियम-पारद युग्म भी इस काम के लिए अच्छे हैं। इस प्रकार के धातु-संकरों का प्रभाव पानी पर उग्र नहीं होता है। पानी पर पोटैसियम की बहुत ही उग्र प्रतिक्रिया होती है। कैलसियम क्योंकि पानी में बैठ जाता है, इसलिए उसकी प्रतिक्रिया धीरे धीरे और नियंत्रित रूप से होती है। कैलसियम के प्रभाव से जो हाइड्रोजन बनता है वह शुद्ध नहीं होता क्योंकि बाज़ारू कैलसियम में थोड़ा सा अंश कार्बाइड का भी होता है।

भाप और तप्त धातुओं की प्रतिक्रिया से—कुछ धातु ऐसी हैं कि यदि उन्हें खूब गरम कर लिया जाय और फिर उन पर पानी की भाप प्रवाहित की जाय, तो पानी का ऑक्सीजन ग्रहण करके वे धातुयें स्वयं ऑक्साइड बन जाती हैं, और भाप में से हाइड्रोजन मुक्त हो जाता है। भाप का सभी प्लैटिनम धातुओं (ऑसमियम को छोड़कर), सोना, चाँदी और पारे पर किसी भी तापक्रम पर प्रभाव नहीं होता है। ताँबा और सीसा केवल श्वेत तापक्रम पर ही प्रतिक्रिया करते हैं। शेष धातुयें रक्त-ताप पर या इससे कम श्रेणी के ताप पर ही प्रतिक्रिया करती हैं।

भाप के साथ प्रतिक्रिया करनेवाली मुख्य धातुयें जस्ता, लोहा और मेगनीशियम हैं। उन स्थानों में जहाँ बिजली से हाइड्रोजन नहीं बनाया जा

चित्र ४४—लोहे पर भाप के प्रभाव से हाइड्रोजन बनाना

सकता है, आज भी लोहे और भाप की प्रतिक्रिया से हाइड्रोजन बनाते हैं। लोहे को इतना गरम कर लेते हैं कि वह लाल हो उठे और फिर उस पर पानी की भाप प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने से लोहे से फैरसोफेरिक ऑक्साइड बन जाता है और हाइड्रोजन मुक्त हो जाता है।

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

व्यापार में इस फेरसोफेरिक ऑक्साइड पर "वाटर गैस" जो, हाइड्रोजन और कार्बन मोनौक्साइड का मिश्रण है, प्रवाहित करते हैं। इस विधि से लोहे का ऑक्साइड लोहे में परिणत हो जाता है।

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 4CO \rightleftharpoons 3Fe + 4CO$$

इस प्रकार शुद्ध किए हुए लोहे का फिर हाइड्रोजन बनाने में उपयोग किया जा सकता है। इस व्यापारिक विधि में इस प्रकार लोहा बिना खर्च किए ही पानी से हाइड्रोजन तैयार हो जाता है। हाँ, कोक का खर्चा अवश्य होता है जिससे "वाटर गैस" बनाई जाती है।

मेगनीशियम बड़ी दीप्ति के साथ भाप में जलता है। इस प्रतिक्रिया में मेगनीशियम ऑक्साइड और हाइड्रोजन बनते हैं।

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

मेगनीशियम धातु मूल्यवान् होने के कारण इस विधि का व्यापार में कोई उपयोग नहीं है।

वाटर गैस द्वारा हाइड्रोजन बनाना—भाप को जब रक्त तप्त या श्वेत-तप्त कोक पर प्रवाहित करते हैं तो प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है—

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 — २६ \text{ कलारी}$$

इस प्रतिक्रिया में ताप का शोषण होता है, अतः कोक इतना ठंढा हो जाता है कि प्रतिक्रिया आगे रुक जाती है। ऐसा होने पर कोक में हवा फिर धौंकी जाती है, जिससे कोक गरम हो उठता है, और इसकी फिर भाप द्वारा प्रतिक्रिया की जा सकती है। इस प्रकार बारी बारी से भाप और हवा कोक में प्रवाहित करते रहने पर हाइड्रोजन तैयार किया जा सकता है।

इस विधि से जो गैस मिश्रण बनता है उसमें ५०% हाइड्रोजन, ४३% कार्बन एकौक्साइड, ४% कार्बन द्विऑक्साइड, २% नाइट्रोजन और १% और गैसें होती हैं। इस मिश्रण में से बहुत कुछ शुद्ध हाइड्रोजन प्राप्त करने की दो विधियाँ हैं—

(१) मिश्रण गैस में भाप मिला कर उसे निकेल, लोह या क्रोमियम लवणों के समान उत्प्रेरकों पर प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने से कार्बन एकौक्साइड कार्बन द्विऑक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$CO + H_2 + H_2O = 2H_2 + CO_2$$

इन गैसों के मिश्रण को दाब पर पानी में होकर प्रवाहित किया जाता है। ऐसा करने से कार्बन द्विऑक्साइड पानी में घुल जाती है और हाइड्रोजन बच रहता है।

(२) दूसरी विधि लिंडे-कैरो (Lindo-Caro) की है। दोनों गैसों में से द्विऑक्साइड की अपेक्षा हाइड्रोजन लगभग ८०° श नीचे तापक्रम पर द्रवीभूत होता है। इस प्रकार द्विऑक्साइड पहले द्रवीभूत करके पृथक् करली जाती है, और शुद्ध हाइड्रोजन बच रहता है।

अम्लों और धातुओं की प्रतिक्रिया से हाइड्रोजन—अनेक अम्ल धातुओं के संसर्ग से हाइड्रोजन देते हैं। जो अम्ल निर्बल होते हैं, उनमें

हाइड्रोजन आयन की मात्रा कम होती है। और वे धीरे धीरे हाइड्रोजन देते हैं। नाइट्रिक अम्ल के समान उपचयन करने वाले अम्लों का ऑक्सीजन मुक्त हाइड्रोजन से तत्काल संयुक्त होकर पानी दे देता है। जो धातुयें हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक विद्युत्-धनात्मक हैं, वे ही अम्लों में से हाइड्रोजन मुक्त करा सकती हैं, पर जो धातुयें हाइड्रोजन से कम विद्युत् धनात्मक हैं वे हाइड्रोजन नहीं दिला सकतीं। इस प्रकार तांबा, पारा और राजसी धातुयें अम्लों के संसर्ग से हाइड्रोजन नहीं देतीं। सीसा की प्रतिक्रिया बहुत धीरे धीरे होती है। अम्लों से हाइड्रोजन मुक्त कराने में जस्ता, मेगनीशियम और लोहा सब से अधिक उपयोगी हैं। मेगनीशियम के संसर्ग से सब से अधिक शुद्ध गैस मिलती है, पर यह खर्चीला अधिक है।

बाजारू लोहे में कार्बाइड, सिलीसाइड आदि के अंश होते हैं, अतः लोहे और अम्लों की प्रतिक्रिया से जो हाइड्रोजन बनता है वह बहुत अशुद्ध होता है। कुछ दिनों पहले इस विधि से बनाए गए हाइड्रोजन का उपयोग गुब्बारों में विशेष किया जाता था। गैस बनाने की प्रतिक्रिया इस प्रकार थी—

$$Fe + H_2SO_4 \rightleftharpoons FeSO_4 + H_2$$

प्रयोगशालाओं में जस्ता और गन्धक के हलके तेज़ाब (१:८) से हाइड्रोजन बनाया जाता है। किप-उपकरण में भी इस विधि का प्रयोग बड़ी सरलता से किया जा सकता है। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

चित्र ४५ यशद और सलफ़्यूरिक ऐसिड से हाइड्रोजन

इस प्रकार प्राप्त गैस में निम्न अशुद्धियाँ होती हैं—गन्धक, आर्सेनिक, ऐण्टिमनी, कार्बन, फॉसफोरस और सिलिकन के हाइड्राइड—H_2S, AsH_3, SbH_3, C_2H_2, PH_3, SiH_4। इसे शुद्ध करना हो तो इसे पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन में, पहले प्रवाहित करो, और फिर सिलवर

नाइट्रेट के विलयन में, और अन्त में शुद्ध कैलसियम क्लोराइड में होकर प्रवाहित करके सुखा लो। हाइड्रोजन गैस पानी या पारे के ऊपर इकट्ठी की जा सकती है।

धातु और क्षारों की प्रतिक्रिया से हाइड्रोजन—बहुधा जस्ता, ऐल्युमीनियम, वंग और सिलिकन धातुयें कास्टक सोडा के संसर्ग से हाइड्रोजन देती हैं। कास्टिक सोडा के सान्द्र विलयन को गरम कर लेना चाहिए। ऐल्यूमीनियम से बहुत शुद्ध हाइड्रोजन मिलता है। प्रतिक्रिया में सोडियम ज़िंकेट, ऐल्यूमिनेट, स्टैनाइट, या सिलिकेट बनते हैं।

$$2\ Na\ OH + Zn = Na_2\ Zn\ O_2 + H_2$$

$$2\ Na\ OH + 2Al + 2H_2O = 2NaAl\ O_2 + 3H_2$$

$$2\ Na\ OH + Sn = Na_2\ Sn\ O_2 + H_2$$

$$2\ Na\ OH + Si + H_2\ O = Na_2\ Si\ O_3 + 2\ H_2$$

जस्ता और गन्धक के तेज़ाब से प्रतिक्रिया शीघ्र होती है पर जस्ता और कास्टिक सोडा से बहुत ही धीरे धीरे। अतः इस धातु क्षार विधि का उपयोग हाइड्रोजन बनाने में शायद ही कहीं किया जाता हो।

हाइड्राइडों से हाइड्रोजन—कैलसियम हाइड्राइड, पानी के संसर्ग से हाइड्रोजन गैस आसानी से देता है। १ ग्राम हाइड्राइड से एक लीटर से अधिक गैस मिलेगी—

$$Ca\ H_2 + 2H_2\ O = Ca\ (OH)_2 + 2H_2$$

कैलसियम हाइड्राइड को इस उपयोग के कारण हाइड्रोलिथ (hydrolith) कहते हैं। जैसे कैलसियम कार्बाइड एसीटिलीन गैस बनाने में सुविधाजनक है उसी प्रकार हाइड्रोलिथ गुब्बारों के लिए हाइड्रोजन बनाने में सुविधाजनक है।

सोडियम फॉर्मेट को गरम करके भी हाइड्रोजन बना सकते हैं। फॉर्मेट से ऑक्ज़लेट बन जाता है।

$$2\ HCOO\ Na = (\ COO\ Na\ )_2 + H_2$$

हाइड्रोजन के गुण—हाइड्रोजन नीरंग निर्गन्ध और निःस्वाद गैस है। यह स्वयं ज्वलनशील है, पर ज्वलनशीसता का पोषक नहीं है। हवा में जलने पर यह पानी और क्लोरीन में जलने पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिक बनाता है। यह विषैला नहीं है और न जीवन का पोषक ही। ढलवाँ लोहा से बने

हाइड्रोजन में आर्सीन होती है, और इसलिए यह विषैला हो जाता है। हाइड्रोजन सबसे हलकी गैस है। हवा की अपेक्षा इसका घनत्व ०·०६९, और पानी की अपेक्षा इसका घनत्व ०·००००८९९ (सा० ता० दा० पर) है।

हाइड्रोजन का द्रवीभूत करना साधारण बात नहीं है, जब तक इसे —२०५° श तक ठंढा न कर लिया जाय। यह साधारण यंत्रों से द्रवीभूत नहीं किया जा सकता क्योंकि —२०५° के ऊपर के तापक्रम पर जूल-थामसन प्रभाव धनात्मक है अर्थात् गैस के प्रसारण में (यदि कोई कार्य न कराया जाय) गरमी शोषित नहीं होती प्रत्युत विसर्जित होती है। —२०५° के नीचे के तापक्रमों पर जूल-थामसन प्रभाव ऋणात्मक है। द्रव हाइड्रोजन का क्वथनांक —२५२·५° है और यह द्रव —२५७° पर जमता है। ठोस हाइड्रोजन क्षार तत्वों के समान धातु नहीं है। द्रव हाइड्रोजन का घनत्व ०·०७ है। इतना कम घनत्व और किसी द्रव का नहीं देखा गया।

हाइड्रोजन गैस पानी में बहुत कम घुलती है, ०° श पर १०० आयतन में केवल २ आयतन।

हाइड्रोजन द्वारा रासायनिक प्रतिक्रियायें—हाइड्रोजन हवा या ऑक्सीजन में नीरंग ज्वाला से जलता है। यदि जेट काँच का हो तो ज्वाला पीली होगी, साधारण तापक्रम पर हाइड्रोजन और ऑक्सीजन की प्रतिक्रिया बहुत धीरे धीरे होती है, १८०° पर कुछ अधिक और ५५०° पर विस्फोट के साथ।

$$2H_2 + O = 2H_2O$$

बिलकुल शुष्क कर लेने पर दोनों गैसें ९००° पर भी प्रतिकृत नहीं होतीं

यदि प्लैटिनम-श्याम, या पैलेडियम-श्याम का उपयोग उत्प्रेरकों के रूप में किया जाय तो कमरे के साधारण तापक्रम पर ही हाइड्रोजन ऑक्सीजन से संयुक्त होने लगेगा। इस संयोग में इतनी गरमी उत्पन्न होगी कि गैसें जल उठेंगी।

हाइड्रोजन फ्लोरीन से तत्काल विस्फोट के साथ संयुक्त हो जाता है, यह प्रतिक्रिया अंधेरे में भी शीघ्रता से होती है।

$$H_2 + F_2 = 2HF$$

सूर्य के प्रकाश में हाइड्रोजन क्लोरीन से भी कमरे के तापक्रम पर विस्फोट

के साथ संयुक्त होता है। प्रकाश के अभाव में यही प्रतिक्रिया ४००° के ऊपर होती है।

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

ब्रोमीन और हाइड्रोजन में संयोग ४००° से ऊपर के तापक्रम पर ही होता है। प्लैटिनम उत्प्रेरक की उपस्थिति में प्रतिक्रिया शीघ्र होती है।

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

हाइड्रोजन और आयोडीन का संयोग उत्क्रमणीय (reversible) प्रतिक्रिया है और यह संयोग ४००° से ऊपर ही होता है।

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

यह प्रतिक्रिया साधारणतः बड़ी धीमी है पर प्लैटिनम-श्याम की उपस्थिति में इसका वेग बहुत बढ़ जाता है। हाइड्रोजन नाइट्रोजन से संयुक्त होकर अमोनिया बनाता है, तापक्रम २००° से अधिक होना चाहिए। यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है।

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

साधारणतः इस संयोग में अमोनिया बहुत कम बनती है। दाब बढ़ाने पर इसकी मात्रा अधिक हो जाती है। उत्प्रेरकों की अनुपस्थिति में भी इस प्रतिक्रिया का वेग बहुत ही धीमा हो जाता है।

हाइड्रोजन गन्धक, सेलीनियम और टेलूरियम से भी सीधे ही संयुक्त होता है। तापक्रम २५०° से ४००° तक होना चाहिए। प्रतिक्रिया में H_2S, H_2Se और H_2Te बनते हैं। यह प्रतिक्रिया भी उत्क्रमणीय है—

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$

कार्बन विद्युत्-चाप के भीतर यदि हाइड्रोजन प्रवाहित किया जाय तो एसिटिलीन, C_2H_2, गैस बनती है।

धातुओं के साथ प्रतिक्रियायें— साधारणतया हाइड्रोजन धातुओं से प्रतिकृत नहीं होता और पार्थिव क्षार धातुयें हाइड्राइड अवश्य बनाती हैं जैसे सोडियम हाइड्राइड NaH; कैलसियम हाइड्राइड CaH_2, आदि।

कुछ धातुओं में हाइड्रोजन शोषण करने की अच्छी क्षमता होती है, जैसे प्लैटिनम, पैलेडियम, आदि। स्पञ्जी प्लैटिनम ११० आयतन, पैलेडियम ८५०

आयतन,- कोबल्ट ६०-१९३ आयतन और लोहा ०·४-१९·२ आयतन हाइड्रोजन के सेाखता है। गैसों का यह शेाषण रासायनिक संयेाग नहीं है। पृष्ठतल पर धातु और गैस के अणुओं में एक प्रकार की विद्युत् युग्मता बन जाती है जिसके कारण गैस धातु के पृष्ठ पर आबद्ध हो जाती है।

हाइड्रोजन के अपचायक गुण—ठंढे तापक्रम और साधारण दाब पर हाइड्रोजन की यौगिकों से प्रतिक्रिया बहुत धीमी होती है। सिलवर नाइट्रेट और अन्य राजसी धातुओं के यौगिकों के विलयन में यदि हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाय ते धातु अवक्षिप्त हो जाती है।

$$2AgNO_3 + H_2 = 2Ag\downarrow + 2HNO_3$$

ऐसी धातुओं के ऑक्साइड जो हाइड्रोजन की अपेक्षा कम विद्युत धनात्मक हों, हाइड्रोजन के संयेाग में १००° से ऊपर के तापक्रमों पर अपचित हेा जाते हैं। ताँबे के ऑक्साइड का अपचयन ९०° पर आरंभ हेाता है और २००° के ऊपर यह प्रतिक्रिया शीघ्रता से होती है।

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

लोहे के ऑक्साइड Fe_2O_3, का अपचयन क्रमशः कई श्रेणियों में होता है (२२०°—३००°)—

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$$
$$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O$$
$$FeO + H_2 = Fe + H_2O$$

सोडियम ऑक्साइड, कैलसियम ऑक्साइड, ज़िंक और ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड हाइड्रोजन गैस से अपचित नहीं होते।

बहुत से क्लोराइड भी जैसे सिलवर क्लोराइड हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम किये जाने पर धातु और हाइड्रोजन क्लोराइड में परिणत हो जाते हैं।

$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl$$

नवजात हाइड्रोजन—साधारण हाइड्रोजन गैस इतनी क्रियाशील नहीं है जितना कि नवजात (nascent) हाइड्रोजन। किसी प्रतिक्रिया में नया नया पैदा हाइड्रोजन बहुत ही क्रियाशील होता है। जस्ता और अम्ल से निकलता हुआ हाइड्रोजन विलयन में से बाहर आने से पहले ही यदि यौगिकों से प्रतिकृत क्रिया जाय तो क्रिया आसानी से होगी। उदाहरणतः पोटैसियम क्लोरेट के

विलयन में यदि हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाय तो कुछ प्रभाव नहीं होता, पर यदि इसके विलयन में ही हाइड्रोजन तैयार किया जाय (जस्ता और अम्ल डाल कर), तो क्लोरेट से क्लोराइड बन जाता है—

$$KClO_3 + 6H = KCl + 3H_2O$$

फेरिक क्लोराइड नवजात हाइड्रोजन के साथ फेरस क्लोराइड देता है—

$$FeCl_3 + H = FeCl_2 + HCl$$

नवजात हाइड्रोजन की क्रियाशीलता इसकी परमाणविक प्रकृति (H) के कारण है। हाइड्रोजन गैस की प्रकृति आणविक (H_2) है। पर यह भी ध्यान रखने की बात है कि सभी नवजात हाइड्रोजन एक से क्रियाशील नहीं होते। जस्ता और गंधक के अम्ल से निकला नवजात हाइड्रोजन पोटैसियम क्लोरेट से क्लोराइड देगा पर सोडियम एमलगम से उत्पन्न नवजात हाइड्रोजन इस प्रतिक्रिया में सफल नहीं होता है। विद्युत् विच्छेदन से बने नवजात हाइड्रोजन की प्रतिक्रियायें उन धातुओं पर भी निर्भर होती हैं जिनके ऋणद्वार (कैथोड) बनते हैं। अतः यह निश्चयपूर्वक नहीं कहा जा सकता कि नवजात हाइड्रोजन की क्रियाशीलता एक मात्र उनकी परमाणविक प्रकृति पर निर्भर है। ऐसा भी संभव है कि हाइड्रोजन उत्पन्न होते समय जो शक्ति विसर्जित होती है वह हाइड्रोजन के अणु के साथ लिप्त होकर इसे सचेष्ट बना देती है—

$$Zn + H_2SO_4 = Zn\ SO_4 + 2H + \text{ऋ}$$

$$2H \xrightarrow{\text{ऋ}} H_2 \xrightarrow{\text{ऋ}} H_2^{+}$$

अतः नवजात हाइड्रोजन की क्रियाशीलता न केवल परमाणविक प्रवृत्ति के कारण है, यह अणुओं की सक्रत (activated) स्थिति पर भी निर्भर है।

अधिशोषित हाइड्रोजन (Adsorbed hydrogen)—हम यह कह चुके हैं कि प्लैटिनम-श्याम या पैलेडियम-श्याम के पृष्ठ तल पर हाइड्रोजन समुचित मात्रा में शोषित होता है। पृष्ठ तलों पर जो शोषण होते हैं उन्हें अधिकतर अधिशोषण (adsorption) कहते हैं। अधिशोषण क्यों होता है इसका उल्लेख पीछे किया जा चुका है। अधिशोषित हाइड्रोजन साधारण हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक क्रियाशील होता है, और इसी आधार पर

प्लैटिनम-श्याम के समान पदार्थों के उत्प्रेरक गुणों की मीमांसा की जा सकती है। लैंग्म्योर (Langmuir) ने इस विषय का विस्तार से अध्ययन किया है। उसका विचार है कि वह हाइड्रोजन जो प्लैटिनम द्वारा शोषित होता है, अथवा जो रक्त-तप्त प्लैटिनम के आरपार प्रविष्ट हो सकता है, अधिकांशतः परमाणविक स्थिति में होता है।

$$H_2 \rightarrow 2H$$

संभवतः नवजात हाइड्रोजन के समान इसके कुछ अणु सक्रुत अवस्था (H_2^{++}) में भी हों। धातुओं के पृष्ठ तल पर कुछ अवशिष्ट (residual valency) रह जाती हैं जिसके आधार पर अधिशोषण होता है।

```
 :    :    :    :              H    H    H    H
 :    :    :    :              :    :    :    :
...Pt—Pt—Pt—Pt...           H...Pt—Pt—Pt—Pt...H
   |    |    |    |                |    |    |    |
...Pt—Pt—Pt—Pt...           H...Pt—Pt—Pt—Pt...H
   |    |    |    |                |    |    |    |
...Pt—Pt—Pt—Pt...           H...Pt—Pt—Pt—Pt...H
 :    :    :    :              :    :    :    :
 :    :    :    :              H    H    H    H
```

प्लैटिनम पृष्ठ पर अवशिष्ट संयोज्यतायें — अवशिष्ट संयोज्यताओं द्वारा हाइड्रोजन का अधिशोषण

परमाणविक हाइड्रोजन—आजकल परमाणविक या क्रियाशील (atomic or active) हाइड्रोजन शब्द का प्रयोग उस हाइड्रोजन के सम्बन्ध में होता है जिसका वुड (Wood) ने सन् १९२० में अध्ययन किया था। वह लम्बी पतली शून्य नली में हाइड्रोजन के रश्मिचित्र की गवेषणा कर रहा था। गैस का दाब आधा मिलीमीटर था, और बिजली की आवर्त्त धारा इसमें प्रवाहित हो रही थी। विसर्ग (discharge) के समय आणविक हाइड्रोजन परमाणविक स्थिति में परिवर्त्तित हो गया। वुड ने यह भी देखा कि यदि कोई धात्विक ऑक्साइड विसर्ग नली में रख दिया जाय तो उसका अवकरण भी हो जाता है, और तीव्र दीप्ति प्रकट होती है। यह क्रियाशील हाइड्रोजन पारे के पृष्ठ पर भी दीप्ति प्रदर्शित करता है।

संभवतः पारे का कोई हाइड्राइड बनता हो। विसर्ग नली में यदि ऑक्सीजन रक्खा जाय तो पहले हाइड्रोजन परौक्साइड बनता है जो बाद को पानी और ऑक्सीजन में विभाजित हो जाता है—

$$2H + O_2 \rightarrow H_2O_2.$$
$$2H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$$

यह क्रियाशील हाइड्रोजन कार्बन एकौक्साइड के साथ फॉर्मेलडीहाइड देता है।

$$CO + 2\,H \rightarrow HCHO$$

यह एसिटिलीन गैस को अपचित करके एथेन में परिणत कर देता है।

$$C_2H_2 + 4H = C_2H_6$$

इस प्रकार गन्धक, फॉसफ़ोरस और आर्सेनिक के साथ यह संयुक्त होकर H_2S, PH_3 और AsH_3 देता है पर यह नाइट्रोजन के साथ अमोनिया नहीं देता।

इस क्रियाशील परमाणविक हाइड्रोजन का जीवनकाल केवल $\frac{1}{3}$ सैकंड है, यद्यपि कुछ लोगों का कहना है कि यह १० सैकंड तक भी स्थायी रक्खा जा सकता है। विद्युत् विभव को नियंत्रित करके यह शुद्धावस्था में विसर्ग नली के मध्य भाग की ओर लाया जा सकता है। बौनहौफ़र (Bonhoeffer) और उसके सहायकों ने इस क्रियाशील हाइड्रोजन की रासायनिक प्रतिक्रियाओं का अच्छा अध्ययन किया है।

लैंगम्योर का परमाणविक हाइड्रोजन—१९१२ में लैंगम्योर ने यह दिखाया कि यदि टंग्सटन का तार कम दाब की हाइड्रोजन गैस में बिजली की धारा द्वारा गरम किया जाय, तो जो हाइड्रोजन तार के संपर्क में आता है, वह परमाणविक स्थिति में परिणत हो जाता है ($H_2 \rightarrow 2H$) और प्रतिक्रिया में प्रति ग्राम अणु के लिए १०० बृहत् केलारी ताप शोषित होता है। टंग्सटन चाप हाइड्रोजन में उत्पन्न किया जाय तो उस समय भी इसी प्रकार का परमाणविक हाइड्रोजन बनता है। चाप में आणविक हाइड्रोजन का जेट प्रवाहित करके परमाणविक हाइड्रोजन स्थानान्तरित किया जा सकता है। आणविक और परमाणविक हाइड्रोजन के संपर्क से प्रबल दीप्ति प्रकट होती है। इस प्रक्रिया में परमाणविक हाइड्रोजन आणविक हाइड्रोजन में परिणत हो जाता है—

चित्र ४६—परमाणविक हाइड्रोजन से धातुओं की जुड़ाई

$$2H \rightarrow H_2$$

वैंकटरमिया का क्रियाशील हाइड्रोजन—सन १६२२ में वैंकटरमिया ने एक प्रकार का क्रियाशील हाइड्रोजन हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के विद्युत् विच्छेदन से तैयार किया। इस प्रयोग में उसने एक प्लैटिनम नली का उपयोग किया था, जिसमें बहुत से छोटे छोटे छेद कर लिए गए थे। ३-५ एम्पीयर धारा से काम लिया गया। जिस समय विद्युत् विच्छेदन हो रहा था उसने प्लैटिनम नली के भीतर संकुचित नाइट्रोजन गैस यह देखने के लिए प्रवाहित की कि यह क्रियाशील हाइड्रोजन से संयुक्त होकर अमोनिया बनाती है या नहीं। उसे विलयन में अमोनिया की विद्यमानता का पुष्ट प्रमाण मिला। प्लैटिनम नली के स्थान पर लोहे की नली का उपयोग विद्युत् द्वार के लिए किया जा सकता है। यह क्रियाशील हाइड्रोजन गन्धक के साथ हाइड्रोजन सलफाइड भी देता है।

ऑर्थो और पैरा हाइड्रोजन—बौनहौफ़र (Bonhoeffer) और हार्टेक (Harteck) ने अपनी भौतिक मापों से यह सिद्ध कर दिया कि साधारण हाइड्रोजन वस्तुतः दो प्रकार के हाइड्रोजनों का मिश्रण है। साधारण तापक्रम पर इन ऑर्थो और पैरा हाइड्रोजनों का अनुपात साधारण हाइड्रोजन में ३ : १ का है, पर जैसे जैसे तापक्रम कम होता जाता है, ऑर्थो हाइड्रोजन की मात्रा कम होती जाती है और पैरा हाइड्रोजन की मात्रा बढ़ती जाती है।

द्रव वायु के तापक्रम पर यह अनुपात १ : १ हो जाता है। २०.४° परम तापक्रम पर लगभग सभी हाइड्रोजन पैरा होता है। औथों हाइड्रोजन अधिक स्थायी है, और पैरा हाइड्रोजन की प्रकृति सदा औथों में बदलते रहने की होती है। साधारण तापक्रम पर पैरा हाइड्रोजन लगभग एक सप्ताह तक काँच के बर्तनों में रक्खा जा सकता है, पर प्लैटिनीकृत एसबेस्टस के संपर्क में आते ही यह तत्काल औथों में बदल जाता है। द्रव वायु के तापक्रम पर कोयला लगभग सम्पूर्णतः पैरा हाइड्रोजन का शोषण कर लेता है, और इस प्रकार औथों हाइड्रोजन को पैरा से अलग कर सकते हैं। दोनों प्रकार के हाइड्रोजनों के द्रवणांक और वाष्प दाब नीचे दिए जाते हैं। दोनों के त्रिक् बिन्दु (triple points) भी कुछ भिन्न हैं।

	द्रवणांक (६७० मि० मी० दाब पर)	वाष्प दाब २०° ३६° पर	त्रिक् विन्दु
साधारण हाइड्रोजन	२०° ३६° A	७६० मि० मी०	१३.९५° A
औथों ,,	—	७५१ ,,	—
पैरा ,,	२०. २६°	७८७ ,,	१३.८३° A

वस्तुतः हाइड्रोजन के अणु में इसके दो परमाणु हैं, अर्थात् दो धनात्मक प्रोटोन केन्द्र और दो ऋणाणु हैं। यह स्पष्टतः संभव है कि दो प्रोटोनों से बना हुआ हाइड्रोजन अणु दो प्रकार का हो। एक में तो दोनों प्रोटोनों का नर्त्तन (spin) एक ही दिशा में हो (अर्थात् दोनों एक ही दिशा में नाचते हों) और दूसरे प्रकार के अणु में दोनों प्रोटोन एक दूसरे से भिन्न दिशा में घूमते हों। जब नर्त्तन एक ही दिशा के होते हैं, तो औथों हाइड्रोजन कहलाता है, और जब भिन्न दिशा के तो पैरा हाइड्रोजन।

पैरा हाइड्रोजन का अणु हाइड्रोजन परमाणु के संघर्ष से औथों हाइड्रोजन में निम्न प्रकार परिणत होता है—

$$H + \text{पैरा } H_2 \rightleftarrows \text{औथों } H_2 + H$$

$$\uparrow \quad \uparrow\downarrow \qquad \uparrow\uparrow \qquad + \downarrow$$

पानी

बहुत दिनों तक सभी प्राचीन देशों में पानी को एक तत्त्व माना जाता रहा है। डाल्टन की सूची में भी पानी को तत्त्वों के साथ रक्खा गया

था। सन् १७७६ में मेकर (Macquer) ने पहली बार यह देखा कि हाइड्रोजन के जलने पर उसकी ज्वाला से ठंढे बर्तन पर पानी की बूँदें जमा हो

चित्र ४८—जॉसेफ़ प्रीस्टले

जाती हैं। सन् १७८१ में प्रीस्टले (Priestley) ने यह देखा कि "ज्वलनशील वायु" और "फ्लॉजिस्टन रहित वायु" (ये नाम क्रमशः हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के थे) जब विद्युत् चिनगारी द्वारा बन्द बर्तन में संयुक्त किए जाते हैं, तो पानी की बूँदें बर्तन पर जमा हो जाती हैं।

इसी प्रकार सन् १७८६ में वान ट्रूस्टविक (van Troostwijk) और डाइमन (Deiman) ने यह देखा कि घर्षण मशीन से यदि बिजली पानी में होकर प्रवाहित की जाय तो गैस के बुलबुले निकलते हैं। प्रीस्टले के प्रयोग विस्तार से बाद को हेनरी केवेण्डिश (Henry Cavendish)

ने किए। उसने बन्द बर्तन में हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के मिश्रण का विस्फोट किया। केवेण्डिश ने इन प्रयोगों द्वारा स्पष्ट सिद्ध कर दिया कि पानी दो गैसों के संयोग से मिल कर बना है—हाइड्रोजन और ऑक्सीजन से। आयतन की दृष्टि से इन दोनों गैसों का अनुपात २:१ है। सन् १८०० में निकल्सन और कार्लाइल (Nicholson and Carlyle) ने पानी के विद्युत् विच्छेदन द्वारा निकली दोनों गैसों का आयतन नाप कर इस अनुपात का समर्थन किया। भार की दृष्टि से हाइड्रोजन का १ भाग ऑक्सीजन के ८ भाग से संयुक्त होकर ९ भाग पानी बनता है। इस अनुपात की पुष्टि ड्यूमा (Dumas) के प्रयोगों से भली प्रकार होती है जो उसने १८४२ में किए थे। इन प्रयोगों में जस्ता और गन्धक के तेज़ाब से उत्पन्न हाइड्रोजन को कई चूल्हाकार नलियों (U-tubes) में से प्रवाहित करके जिनमें क्रमशः लेड नाइट्रेट, सिलवर नाइट्रेट, पोटैसियम हाइड्रौक्साइड, और फॉसफोरस पंचौक्साइड था, शुद्ध किया गया। इसके बाद इस शुद्ध और शुष्क हाइड्रोजन को तप्त ताँबे के ऑक्साइड पर से प्रवाहित किया।

$$H_2 + Cu\,O = Cu + H_2\,O$$

हाइड्रोजन और कॉपर ऑक्साइड की प्रतिक्रिया से जो पानी बना उसे फॉसफोरस पञ्चौक्साइड से भरे बल्ब में शोषित किया गया। कॉपर ऑक्साइड की तौल में इस प्रकार जो अन्तर आया उससे ऑक्सीजन की मात्रा पता चली, और फॉसफोरस पञ्चौक्साइड के बल्ब में जो भार वृद्धि हुई उससे कितना पानी बना, यह पता चला। १९ प्रयोगों के फलस्वरूप निम्न औसत परिणाम मिला—

कॉपर ऑक्साइड द्वारा दिया गया ऑक्सीजन = ४४·२२ ग्राम
पानी बना = ४९·७६ ग्राम

∴ पानी में हाइड्रोजन की मात्रा = ५·५४ ग्राम
अतः पानी में ऑक्सीजन की तौल : हाइड्रोजन की तौल = ४४·२२: ५·५४
= ७·९८ : १

इस प्रकार ड्यूमा ने सिद्ध कर दिया कि पानी में तौल के हिसाब से ८ भाग ऑक्सीजन और १ भाग हाइड्रोजन हैं।

बाद को ऐवोगैड्रो और कैनिज़रो (Avogadro and Cannizzaro), एवं गरहर्ट (Gerhardt) ने परमाणुओं और अणुओं के भेद को जब

ठीक-ठीक जान लिया तो यह स्पष्ट हो गया कि पानी में दो परमाणु हाइड्रोजन के और एक परमाणु ऑक्सीजन का है, अतः इसका सूत्र, H_2O, है—

$$\begin{matrix} H \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} O$$

वस्तुतः H_2O सूत्र तो भाप में स्थित पानी का है। द्रव और ठोस अवस्था में स्थित पानी का सूत्र इसी का कोई गुणित है। रामन् प्रभाव (Raman Effect) और रश्मिचित्र के परिणामों से यह सिद्ध हो चुका है कि द्रव पानी में और ठोस बरफ में कुछ अणु H_2O होते हैं, पर कुछ $(H_2O)_2$ और $(H_2O)_3$ भी होते हैं। इनको निम्न प्रकार चित्रित किया जाता है—

इस प्रकार के गुणित अणुओं को सम्बद्ध अणु (associated molecules) कहते हैं। पानी में सम्बद्ध अणु हैं, इसकी पुष्टि निम्न आधार पर भी की जाती है—(१) क्वथनांक के ठीक ऊपर भाप का अपवाद-स्वरूप बहुत अधिक घनत्व होता है। (२) पानी १००° पर उबलता है, इसके समान के यौगिक H_2S को और भी ऊँचे तापक्रम पर उबलना चाहिए, पर उसका क्वथनांक—६१° श ही है। (३) पैराकोर (परायतनिक) मान से भी यही पुष्ट होता है। (४) पानी की अनेक अपवाद-स्वरूप विशेषतायें भी इसी की द्योतक हैं।

पानी के भौतिक गुण—पानी सामान्य द्रव पदार्थ है जिससे सभी

परिचित हैं। यह बहुत न्यून मात्रा में ही हाइड्रोजन आयन (H^+) और हाइड्रौक्सील आयन (OH^-) में विभाजित रहता है।

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

इसका आयनिक विघटनांक $१०^{-१३.८}$ अथवा $१०^{-१४}$ के लगभग है। शुद्ध जल निर्गन्ध, निस्स्वाद और नीरंग द्रव होता है। इसकी माध्यम संख्या (dielectric constant) ८१ है और इस संख्या के अधिक होने के कारण ही पानी में घुले हुए लवणों का इतना अधिक आयनीकरण (ionisation) होना संभव हुआ है। दूसरे विलायकों की माध्यम संख्या कहीं कम है, इसीलिए उनमें लवण बहुत कम आयनित होते हैं।

पानी का अधिकतम घनत्व ४° पर है। यदि इस घनत्व को १ माना जाय, तो सापेक्षतः पानी का घनत्व अन्य तापक्रमों पर इस प्रकार होगा—

तापक्रम	घनत्व	तापक्रम	घनत्व
०°	०.९९९८७८	२०°	०.९९८२७
४°	१.००००००	३०°	०.९९५७७
१०°	०.९९९७३९	१००°	०.९५८४

पानी की स्निग्धता (viscosity) और पृष्ठतनाव (surface itension) भिन्न-भिन्न तापक्रमों पर इस प्रकार है—

तापक्रम	स्निग्धता	पृष्ठ तनाव (डाइन प्रतिcm.)
०°	०.०१७९३	७५.५
१०°	०.०१३११	७४.०
२०°	०.०१००६	७२.६
३०°	०.००८००	७१.१

पानी का द्रवणांक ०° श, क्थनांक ७६० मि० मी० दाब पर १००°, द्रवण का गुप्त ताप ७९.७४ और वाष्पीभवन का गुप्त ताप १००° पर ५३९.१ है। जब हिमपात होता है, तो हिम को सूक्ष्मदर्शक यंत्र में देखने पर हिम के बहुत सुन्दर तारों की आकृति के मणिभ दिखायी पड़ते हैं। ये षट्कोणीय आकृति के होते हैं।

पानी के रासायनिक गुण—यदि पानी को ऊँचे तापक्रमों तक गरम

किया जाय तो निम्न उत्क्रमणीय प्रतिक्रिया के अनुसार इसका विभाजन होता है—

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + \text{११६·२ केलारी।}$$

इस प्रकार स्पष्ट है कि पानी के विभाजन में ताप का शोषण होता है। अतः जितना ऊँचा तापक्रम होगा, उतना ही अधिक इसका विभाजन होगा। वस्तुतः १ वायुमंडल दाब पर १०००° श तापक्रम पर पानी ०·००००२६ प्रतिशत विभाजित होता है, २०००° श तापक्रम पर ०·६ प्रतिशत और ३५००° श तापक्रम पर ३० प्रतिशत के लगभग।

वे तत्त्व जो हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक विद्युत् धनात्मक हैं, पानी से प्रतिक्रिया करके हाइड्रोजन देते हैं जैसा पहले कहा जा चुका है। क्षार और पार्थिव क्षार धातुयें ठंडे पानी से ही प्रतिक्रिया कर देती हैं—

$$2H\ O + 2K = 2KOH + H_2.$$

$$2H_2O + Ca = Ca\,(OH)_2 + H_2.$$

मेगनीशियम गरम पानी के साथ आसानी से हाइड्रोजन देता है। जस्ता और लोहा रक्ततप्त होने पर भाप को विभाजित करते हैं।

मेगनीशियम तो तीव्रता से भाप में जलता है। ऐल्यूमीनियम साधारणतया पानी से कम प्रतिकृत होता है क्योंकि इसके ऊपर ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड की तह जमा हो जाती है, पर ऐल्यूमीनियम और पारे का युग्म ठंढे पानी को विभाजित कर देता है। निकेल, कोबल्ट, वंग, कैडमियम और ऑसमियम रक्ततप्त होने पर पानी को विभाजित करते हैं। श्वेतताप पर ही सीसे और ताँबे की पानी के साथ प्रतिक्रिया होती है। पारे, चाँदी, सोना और ऑसमियम को छोड़कर शेष प्लैटिनम समूह की धातुओं पर पानी की कोई प्रतिक्रिया नहीं होती।

रक्तताप पर कार्बन और पानी के संयोग से कार्बन एकौक्साइड बनता है।

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2O$$

इसी प्रकार चूर्ण सिलीकन रक्तताप पर प्रतिक्रिया करके सिलीकन ऑक्साइड देता है।

$$Si + 2H_2O \rightleftharpoons Si\,O_2 + 2H_2$$

क्लोरीन और पानी के संयोग से हाइड्रोजन फ्लोराइड और ऑक्सीजन और कभी कभी ओज़ोन भी बनते हैं।

$$2H_2O + 2F_2 = 2H_2F_2 + O_2$$

$$3H_2O + 3F_2 = 3H_2F_2 + O_3$$

क्लोरीन और पानी के संयोग से हाइपोक्लोरस ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनते हैं।

$$Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

पर सूर्य के प्रकाश में प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है।

$$2Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HCl + O_2$$

पानी सलफर त्रिऑक्साइड के संसर्ग से सलफ्यूरिक ऐसिड देता है।

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4$$

इसी प्रकार कैलसियम ऑक्साइड पानी के प्रभाव से कैलसियम हाइड्रौक्साइड देगा।

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

फासफ़ोरस त्रिक्लोराइड और सलफ्यूरिक क्लोराइड का पानी से उदविच्छेदन निम्न प्रकार होता है—

$$PCl_3 + 3HOH = P(OH)_3 + 3HCl$$

$$SO_2Cl_2 + 2HOH = SO_2(OH)_2 + 2HCl$$

बिस्मथ क्लोराइड और एंटीमनी क्लोराइड के उदविच्छेदन से ऑक्सीक्लोराइड बनते हैं :—

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl$$

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$

$$2SbOCl + H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 2HCl$$

फेरिक सलफेट के उदविच्छेदन से बेसिक फेरिक सलफेट बनता है, जिसका सूत्र अनिश्चित है।

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4$$

पानी की सफाई—म्यूनिसिपैलिटी से नलों द्वारा जो पानी हमें भेजा

जाता है वह पहले साफ कर लिया जाता है। बरसात के दिनों में नदियों का पानी विशेषरूप से गन्दला हो जाता है। पानी में अशुद्धियाँ कई प्रकार की होती हैं। (१) पानी में छितरा हुआ कूड़ा-करकट और घुली हुई मिट्टी, (२) पानी में रोग के कीटाणु, (३) पानी में घुले हुए लवण।

नदी या तालाब से पम्प किए हुए पानी को बड़े बड़े हौज़ों में लाते हैं और इसे बारीक कंकरीट, बालू, और कोयला के स्तरों में होकर प्रवाहित करके छानते हैं। कंकरीट, बालू और कोयला बैक्टीरियों (रोग के कीटाणुओं) का शोषण कर लेता है। प्रयोग द्वारा देखा गया है कि यदि हौज में घुसने से पूर्व पानी में प्रति घन सेंटीमीटर ३१,२०० कीटाणु हों, तो छनने के अनन्तर इतने ही पानी में केवल १२२ कीटाणु रह जाते हैं।

रोग के कीटाणुओं का नाश करने के लिए क्लोरीन का भी उपयोग करते हैं। सोडियम हाइपोक्लोराइट का इसके लिए उपयोग किया जा सकता है। कहीं कहीं ओज़ोन गैस का भी प्रयोग करते हैं। कुएँ के पानी के कीटाणुओं को मारने के लिए पोटैसियम क्लोरेट या परमैंगनेट का प्रयोग अच्छा समझा गया है।

कठोर और मृदु पानी—कुँए या नदियों के पानी में बहुधा निम्न चीजें घुली रहती हैं, (१) कैलसियम बाइकार्बोनेट और कभी कभी मेगनीशियम बाइकार्बोनेट भी। (२) कैलसियम और मेगनीशियम के सलफेट।

पानी में बहुधा कार्बन द्विऑक्साइड घुली रहती है। इस प्रकार का पानी जब चूने के पत्थर, $CaCO_3$, के संसर्ग में आता है तो इसका बाइ-कार्बोनेट बन जाता है जो पानी में विलेय है—

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

जिन चूने के पत्थरों में मेगनीशियम कार्बोनेट भी होता है (जैसे डोलोमाइट में), वहाँ के पानी में मेगनीशियम बाइकार्बोनेट भी घुला पाया जाता है। सिलखड़ी के पत्थरों के संसर्ग से पानी में कैलसियम सलफेट, $CaSO_4$, भी आ जाता है (यह लवण ५०० भाग पानी में १ भाग विलेय है)।

ऐसा पानी जिसमें कैलसियम और मेगनीशियम के बाइकार्बोनेट या सलफेट घुले हों, कठोर पानी (hard water) कहलाता है। यह पानी साबुन के साथ प्रतिक्रिया करके अविलेय कैलसियम या मेगनीशियम लवण देता है। ऐसा होने से साबुन व्यर्थ अधिक खर्च हो जाता है। कठोर पानी इसी कारण

साबुन के साथ जल्दी अच्छा झाग या फेन नहीं दे पाता। साधारण साबुन यदि सोडियम स्टीयरेट, NaSt, माना जाय तो पानी में घुले हुये कैलसियम बाइकार्बोनेट के साथ इसकी प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होगी—

$$2NaSt + Ca(HCO_3)_2 = 2NaHCO_3 + CaSt_2$$

(St से स्टीयरेट का जो C H₃₅ COO है, अभिप्राय है।)

अतः यह स्पष्ट है कि जब तक कठोर पानी में से कैलसियम या मेगनीशियम के ये लवण दूर न कर दिए जायं, साबुन का उचित प्रभाव नहीं हो सकता। कपड़े धोने में जिस पानी का उपयोग करना है, उसके लिए इस बात का ध्यान रखना परम आवश्यक है।

कठोर पानी से एक दूसरा और नुक़सान है। कारखानों में बॉयलरों में (पानी उबालने के देग़ों में) जब पानी उबाला जाता है, तो यदि उसमें कैलसियम या मेगनीशियम के वे लवण हों तो बायलरों के पैंदे पर और दीवारों पर अविलेय पदार्थ की मोटी तहें जम जाती हैं। ये तहें गरमी की अच्छी चालक नहीं हैं। परिणाम यह होता है कि बॉयलर के पानी तक नीचे भट्टी से गरमी देर में पहुँचती है। इस प्रकार कारखाने में भट्टी के लिए ईंधन का खर्चा बढ़ जाता है। इस लिए परम आवश्यक है कि बॉयलरों का पानी कठोर न हो, उसे मृदु कर लेना चाहिए।

पानी की कठोरता यदि कैलसियम या मेगनीशियम के बाइकार्बोनेट के कारण हो तो उसे **अस्थायी कठोरता** कहेंगे। इस कठोरता का दूर करना आसान है। यह पानी केवल उबाल देने से ही हलका हो जाता है, उबालने पर बाइकार्बोनेट से कार्बोनेट बन जाता है, जो या तो अवक्षेप के रूप में बैठ जाता है या बर्तन की सतह पर धीरे धीरे जमा हो जाता है—

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$
$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

पानी की यदि कठोरता कैलसियम या मेगनीशियम सलफेट के कारण हो तो इसे **स्थायी कठोरता** (permanent hardness) कहते हैं। यह कठोरता केवल उबाल कर दूर नहीं की जा सकती। इस कठोरता को दूर करने की तीन विशेष विधियाँ हैं—

१. **घरेलू विधि**—पानी में थोड़ा सा सोडियम कार्बोनेट डालते हैं।

ऐसा करने से निम्न प्रतिक्रिया होती है जिससे कैलसियम और मेगनीशियम कार्बोनेट के अवक्षेप बैठ जाते हैं—

$$Ca\ SO_4 + Na_2\ CO_3 = Ca\ CO_3 \downarrow + Na_2\ SO$$
$$Mg\ SO_4 + Na_2\ CO_3 = Mg\ CO_3 \downarrow + Na_2\ SO$$

यह विधि खर्चीली है। समस्त नगर के पानी की कठोरता को दूर करने के लिए इतना सोडा खर्च नहीं किया जा सकता।

२. **परम्यूटाइट विधि**—यह विधि आजकल विशेष रूप से काम में आती है। समस्त नगर के पानी की कठोरता तो इससे दूर नहीं की जाती। जिस कारखाने का पानी मृदु करना हो उसके नल के प्रवेश द्वार पर मृदु करने का यंत्र लगा देते हैं। पानी इस यंत्र में हाइड्रेटेड सोडियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट की तह पर से होकर प्रवाहित होता है। यह पदार्थ ही परम्यूटाइट कहलाता है, यदि इसे कृत्रिम विधि से बनाया गया हो। यदि प्राकृतिक खनिज ज्योलाइट मिलता हो तो उससे काम चल सकता है। परम्यूटाइट (अथवा ज्योलाइट) और कठोर पानी के कैलसियम या मेगनीशियम सलफेट में निम्न प्रतिक्रिया होती है—

चित्र ४८—परम्यूटाइट विधि

$$Ca \quad + Na_2\ Al_2\ Si_2\ O_8 + H_2O = Ca\ Al_2\ Si_2\ O_8 + H_2\ O + Na_2\ SO_4$$

$$Mg\ SO_4 + Na_2\ Al_2\ Si_2O_8 + H_2\ O = Mg\ Al_2Si_2O_8 + H_2\ O + Na_2\ SO_4.$$

यदि पानी में अस्थायी कठोरता बाइकार्बोनेट के कारण हो तो वह भी दूर हो जाती है—

$$Ca\ (HCO_3)_2 + Na_2\ Al_2\ Si_2O_8 + H_2O = Ca\ Al_2\ Si_2\ O_8 + H_2O + 2Na\ HCO_3$$

इस प्रकार परम्यूटाइट का सोडियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट कैलसियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट में परिणत हो जाता है। सोडियम सलफेट या सोडियम बाइकार्बोनेट विलयन में चला जाता है। इस प्रकार यंत्र से बाहर निकलने पर पानी में कैलसियम या मेगनीशियम लवण बिलकुल नहीं रह जाते। सोडियम लवण जो पानी में न्यून मात्रा में घुले रहते हैं, सर्वथा निरापद हैं, उनसे कोई नुकसान नहीं होता।

थोड़े दिनों में परम्यूटाइट या ज्योलाइट पूरी तरह कैलसियम लवण बन जाता है, अतः अब यह काम योग्य नहीं रह जाता। पर इसे सोडियम लवण में फिर परिणत कर देना सरल है। इसके ऊपर पांच मिनट तक साधारण नमक का सान्द्र विलयन प्रवाहित करते हैं। नमक का सान्द्र विलयन पूरी तरह से कैलसियम लवण को सोडियम लवण में परिणत कर देता है—

$$Ca\ Al_2\ Si_2O_8 + H_2O + 2Na\ Cl \rightleftharpoons CaCl_2 + Na_2Al_2Si_2O_8 + H_2O.$$

कैलसियम क्लोराइड का विलयन फेंक दिया जाता है, और सोडियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट अर्थात् पुनरुत्पन्न ज्योलाइट या परम्यूटाइट फिर से पानी की कठोरता को दूर करने में काम आता है।

(३) मेटाफॉसफेट विधि—सोडियम द्विहाइड्रोजन आर्थोफॉसफेट या पाइरोफॉसफेट को गरम करके गलाते हैं, और फिर इसे शीघ्र ठंढा करके इससे सोडियम मेटाफॉसफेट नामक एक पदार्थ बनाते हैं। यह पदार्थ कालगन (calgon) नाम से बिकता है। इसका सूत्र (Na PO)

है। इसमें कुछ सोडियम अम्लीय मूल में है। अतः इसे इस प्रकार लिख सकते हैं—$Na_2 [Na_4 P_6 O_{18}]$. यह षष्ठ-मेटाफॉसफेट कठोर पानी के कैलसियम लवणों से संयुक्त होकर ऐसा विलेय लवण बनाता है जिसमें कैलसियम ऋणात्मक आयन का अंश बनता है—

$$2Ca\,SO_4 + Na_2 [Na_4 P_6 O_{18}] = 2Na_2 SO_4 + Na_2 [Ca_2 P_6 O_{18}].$$

यह ऋणात्मक आयन में स्थित कैलसियम साबुन के साथ कैलसियम स्टीयरेट के समान पदार्थों का अवक्षेप न देगा, अतः इसकी उपस्थिति में साबुन से धोने का काम लिया जा सकता है। यह विधि कठोरता दूर करने की एक नवीनतम विधि है। धुलाई के कारखानों में इसका उपयोग होता है।

भारी हाइड्रोजन और भारी पानी
[Heavy Hydrogen and Heavy Water.]

ड्यूटीरियम—भारी हाइड्रोजन का यह वैज्ञानिक नाम है। सन् १९२७ में एस्टन (Aston) ने मास-स्पेक्ट्रोग्राफ से हाइड्रोजन का जो परमाणुभार निकाला वह १·००७७८ निकला। रासायनिक विधि से जो परमाणुभार निकलता था वह १·००७९१ था। इस अन्तर के आधार पर बर्जे और मेंज़ल (Birge and Menzel) ने यह कल्पना की कि संभवतः साधारण हाइड्रोजन में कुछ थोड़ी सी मात्रा दूसरे प्रकार के एक भारी हाइड्रोजन की भी हो जिसका परमाणुभार १ नहीं, बल्कि २ है। उसने हिसाब लगाया कि ४५०० भाग हाइड्रोजन में यदि १ भाग इस भारी हाइड्रोजन का हो तो परमाणुभारों के उस अन्तर की व्याख्या की जा सकती है जो ऊपर के अंकों द्वारा व्यक्त है।

साधारण हाइड्रोजन में भारी हाइड्रोजन सूक्ष्म मात्रा में मिला हुआ है, इस संभावना से प्रेरित होकर सन् १९३१ में संयुक्त राज्य अमरीका के एक रसायनज्ञ यूरे (Urey) ने द्रव हाइड्रोजन पर प्रयोग आरंभ किए। उसने ४ लिटर द्रव हाइड्रोजन को शनैः शनैः उड़ाया, यहाँ तक कि १ घ० सै० मी० द्रव रह गया। त्रिक् बिन्दु (triple point) के निकट आंशिक स्रवण करने से आशा की जाती थी, कि द्रव में भारी हाइड्रोजन का अनुपात बढ़ जायगा। यह जो १ घ० सै० मी० द्रव मिला उसकी गैस बना कर उसका बामर (Balmer) रश्मिचित्र लिया गया। इस रश्मिचित्र में

एक रेखा उसी स्थल पर प्रकट हुई जहाँ पर भारी हाइड्रोजन की होनी चाहिए थी, यदि गणना इस दृष्टि से की जाय कि परमाणु संख्या १ है, पर परमाणुभार २। इस प्रकार भारी हाइड्रोजन का अस्तित्व दृढ़ हो गया।

यह हम आगे बताएँगे कि भारी पानी कैसे तैयार किया गया। भारी पानी के विद्युत् विच्छेदन से अब तो भारी हाइड्रोजन आसानी से बनाया जा सकता है। भारी हाइड्रोजन का केन्द्रभार २ होता है, पर धनात्मक शक्ति केन्द्र पर १ इकाई ही होती है।

भारी हाइड्रोजन का केन्द्र = १ प्रोटोन + १ न्यूट्रोन
साधारण हाइड्रोजन का केन्द्र = १ प्रोटोन

दोनों की परमाणु-संख्या एक ही है। दोनों के परमाणु की बाहरी परिधि पर १ ऋणाणु चक्कर लगाता है।

भारी हाइड्रोजन साधारण हाइड्रोजन की अपेक्षा २ गुना भारी है, अतः इसका प्रसरण गुणक (diffusion coefficient) और ताप चालकता साधारण हाइड्रोजन की अपेक्षा $\frac{1}{\sqrt{2}}$ गुना होगी। द्रव ड्यूटीरियम का वाष्प-दाब एक ही तापक्रम पर द्रव हाइड्रोजन की अपेक्षा कम होता है। हलके हाइड्रोजन के त्रिक् बिन्दु १३° पर दोनों के वाष्पदाबों का अनुपात २·४२ है। इसीलिए ड्यूटीरियम का क्वथनांक भी हाइड्रोजन के क्वथनांक से अधिक है। दोनों के कुछ भौतिक गुण नीचे दिए जाते हैं।

	हाइड्रोजन, H_2	ड्यूटीरियम, D_2
क्वथनांक	२०·३८° A	२३·५०° A
त्रिक् बिन्दु	१३·९२° A	१८·५८° A
त्रिक् बिन्दुओं पर वाष्पीकरण का ताप	२१८ केलारी / ग्रामअणु	३०८ केलारी
द्रवण का ताप	२८ केलारी / ग्रामअणु	३७ केलारी
ठोस का आणविक आयतन	२६·१५ c.c.	२३·१७ c.c.
रीडबर्ग स्थिरांक	१०९६७७·७६ cm^{-1}	१०९७०७·६२ cm^{-1}

हाइड्रोजन के अणु में दो परमाणु होते हैं अतः हाइड्रोजन के अणु तीन प्रकार के हो सकते हैं H_2, HD और D_2। इन तीनों प्रकार के अणुओं को परमाणुओं में विश्लेषित करने के ताप क्रमशः १०२६८०, १०३५५० और १०४४६० केलारी हैं।

भारी पानी—सन् १९३३ में अमरीकन रसायनज्ञ यूरे (Urey) ने यह प्रदर्शित कर दिया कि हमारे साधारण पानी में कुछ अंश (६००० भाग में १ भाग) भारी पानी का है। भारी पानी से अभिप्राय उस पानी से है जिसके अणु में हाइड्रोजन के स्थान में भारी हाइड्रोजन अर्थात् ड्यूटीरियम हो। साधारणतः भारी हाइड्रोजन को ^2H या D संकेत द्वारा प्रकट करते हैं, अतः भारी पानी का सूत्र ^2H_2O या D_2O हुआ।

चित्र ४६—हेरल्ड यूरे (भारी पानी का आविष्कारक)

साधारण पानी से भारी पानी पृथक् करने में सफलता लेविस (Lewis) और मेकडोनल्ड (Macdonald) नामक रसायनज्ञों ने प्राप्त की। उन्होंने बिजली की सेल के पानी का उपयोग किया। इस विद्युत् विच्छेदन वाली सेल में $N/_2$ शक्ति का कास्टिक सोडा विलयन लिया गया था। निकेल के विद्युत् द्वारों के बीच में २५० ऐम्पीयर की प्रबल धारा द्वारा पानी का तब तक विद्युत् विछेच्दन किया गया जब तक कि ९० प्रतिशत पानी का विच्छेदन न हो गया। शेष जल के दसवें भाग को कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करके शिथिल कर लिया गया, और शेष भाग को भभके में स्रवण किया। अब दोनों भाग मिला दिए गए और विद्युत् विच्छेदन फिर आरंभ किया गया। इस पूरी प्रक्रिया को बार बार तब तक दुहराया गया जब तक अन्त में ०·५ c.c. शेष जल न रह गया। विद्युत् विच्छेदन का तापक्रम सदा ०° से ३५° के बीच में रक्खा गया। इस प्रकार बड़े परिश्रम के अनन्तर २० लीटर पानी से ०·५ c. c. भारी पानी प्राप्त हुआ। इसके बनाने में कितनी अधिक बिजली खर्च हुई, इसका अनुमान लगाया जा सकता है। इस प्रकार की विधि से अब तो बाज़ार में १० से ८०% तक के भारी पानी के विलयन बड़े दामों में

बिकते हैं। भारी पानी और भारी हाइड्रोजन के आविष्कार ने वैज्ञानिक जगत् में नयी क्रान्ति उत्पन्न कर दी। इस युद्ध की समाप्ति पर जापान पर जो परमाणु बम छोड़ा गया था, संभवतः उसमें भी भारी पानी का उपयोग किया गया था।

भारी पानी के गुण—साधारण पानी और भारी पानी के भौतिक गुणों में थोड़ा सा अन्तर होना स्वाभाविक है क्योंकि एक में जो हाइड्रोजन है वह दूसरे के हाइड्रोजन के भार का आधा है। हल्के पानी का अणुभार १८ और भारी पानी का अणुभार २० है अतः भारी पानी का घनत्व हलके पानी की अपेक्षा ११% अधिक है। घनत्व के आधार पर पता लगाया जा सकता है कि बाज़ार में बिकने वाले भारी पानी के विलयन में कितने प्रतिशत भारी पानी है। भारी पानी के कुछ भौतिक अंक नीचे की सारणी में दिए जाते हैं, और तुलना करने के लिए साधारण पानी के भौतिक अंक भी साथ साथ दिए गए हैं।

	साधारण पानी H_2O	भारी पानी D_2O
२०° पर पानी का घनत्व	०·९९८२	१·१०५६
द्रवणांक	०°c	३·८°c
क्वथनांक	१००°c	१०१·४२°c
अधिकतम घनत्व का तापक्रम	४°c	११·६°c
वाष्पीकरण का ताप, केलारी प्रति अणु	ल	ल + २५९
माध्यमिक संख्या	८२	८०·५
२०° पर स्निग्धता (viscosity)	१०·८७	१४·२
२०° पर पृष्ठ तनाव	७२·७५	६७·८
वर्त्तनांक	१·३३२९	१·३२८१
K^+आयन की प्रवास संख्या, १८° पर	६४·२	५४·५
Cl^- „ „	६५·२	५५·३
Na Cl की विलेयता, ग्राम प्रति लीटर	३५९	३०५

तम्बाकू आदि पदार्थों के अंकुर उगा कर यह देखा गया है कि भारी पानी जीवन के लिए हलके पानी की अपेक्षा कम लाभदायक है। तम्बाकू के बीज शुद्ध भारी पानी में उगते ही नहीं। एक वैज्ञानिक ने तो भारी पानी को ही मनुष्य की मृत्यु का कारण बताया। उसका कहना है कि हम जो जल पीते हैं, उसका भारी पानी धीरे-धीरे शरीर में संग्रह होता जाता है, और नियत मात्रा से अधिक संग्रह होने पर ही मनुष्य की मृत्यु हो जाती है।

लार्ड रथरफोर्ड (Lord Rutherford) के कथनानुसार यदि अमोनियम क्लोराइड, NH_4Cl, को भारी पानी के संपर्क में रक्खा जाय तो भारी पानी का भारी हाइड्रोजन अमोनियम क्लोराइड के हलके हाइड्रोजन का स्थान ले लेता है—

$$NH_4Cl + 2D_2O \rightleftharpoons ND_4Cl + 2H_2O$$

इस प्रकार भारी हाइड्रोजन वाला अमोनियम क्लोराइड मिलता है। इसी प्रकार अमोनियम सलफेट, $(NH_4)_2SO_4$, से $(ND_4)_2SO_4$ भी प्राप्त होता है। लेविस और शुट्ज (Lewis and Schutz) ने जो भारी ऐसीटिक ऐसिड, CH_3COOD, बनाया है, वह साधारण की अपेक्षा ३·३° नीचे तापक्रम पर पिघलता है।

डूटीरियम के कुछ यौगिक—हम डूटीरियम के कुछ मुख्य यौगिकों का विवरण देंगे। आजकल तो हज़ारों यौगिक इस प्रकार के बनाए जा चुके हैं।

(१) डूटीर-अमोनिया, ND_3—यह मेगनीशियम नाइट्राइड और भारी पानी के संयोग से बनती है—

$$Mg_3N_2 + 6D_2O = 3Mg(OD)_2 + 2ND_3$$

यदि भारी पानी में साधारण पानी, H_2O, का भी कुछ अंश हो तो साथ-साथ NH_2D, और NHD_2 की भी कुछ मात्रा बनेगी।

(२) डूटीरियम क्लोराइड, DCl—यदि भारी पानी की वाष्पें निर्जल मेगनीशियम क्लोराइड, $MgCl_2$, के संपर्क में ६००° तापक्रम पर आवें, तो यह बनता है। इसका पानी में विलयन हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के समान डूटीरोक्लोरिक ऐसिड कहलाता है—

$$MgCl_2 + D_2O \rightarrow MgO + 2DCl$$

(३) डूटीरियम फ्लोराइड, DF—यह भारी हाइड्रोजन और सिलवर फ्लोराइड के संपर्क से ११०° पर बनता है।

(४) डूटीरो मेथेन, CD_4—यह भारी पानी और ऐल्यूमीनियम कार्बाइड के संपर्क से बनता है—

$$Al_4C_3 + 12D_2O = 4Al(OD)_3 + 3CD_4$$

इसी प्रकार कैलसियम कार्बाइड और भारी पानी के संसर्ग से डूटीरो-ऐसिटिलीन, C_2D_2, बनता है—

$$CaC_2 + D_2O \rightarrow CaO + C_2D_2$$

(५) ऐसीटिक डूटीरऐसिड, CH_3COOD—यह सिलवर ऐसीटेट और डूटीरियम क्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$CH_3COOAg + DCl = CH_3COOD + AgCl$$

(६) त्रिडूटीर ऐसीटिक डूटीर ऐसिड, CD_3COOD—जब कार्बन सबौक्साइड, C_3O_2, को शुष्क बैंज़ीन में भारी पानी के संपर्क में लाते हैं तो द्विडूटीरो मेलोनिक डूटीर ऐसिड, $CD_2(COOD)_2$ बनता है, जो मेलोनिक ऐसिड का भारी प्रतिरूप है—

$$C_3O_2 + 2D_2O = CD_2\begin{cases}COOD\\COOD\end{cases}$$

यदि इसे १५०° तक गरम किया जाय, तो त्रिडूटीर ऐसीटिक डूटीर ऐसिड, CD_3COOD, बनता है, जो ऐसीटिक ऐसिड का पूर्णतः भारी प्रतिरूप है—

$$CD_3\begin{cases}COOD\\COOD\end{cases} \rightarrow C\ ))\ D + CO$$

(७) भारी बैंज़ीन या षट्डूटीर बैंज़ीन, C_6D_6—यदि साधारण बैंज़ीन को भारी पानी के संसर्ग में निकेल कीसेलगूर उत्प्रेरक की विद्यमानता में रक्खा जाय, तो बैंज़ीन के ६ हाइड्रोजन ६ डूटीरियम से स्थापित हो जाते हैं—

$$C_6H_6 + 3D_2O \rightarrow C_6D_6 + 3H_2O$$

नीचे दी गयी सारणी में हाइड्रोजन और डूटीरियम के कुछ यौगिकों की तुलना की गयी है—

हाइड्रोजन यौगिक			डूटीरियम यौगिक		
	द्रवणांक °C	क्वथनांक		द्रवणांक °C	क्वथनांक
HF	...	२०·०	DF	...	—१८·७
HCl	—११४·२	—८५	DCl	—११४·९	—८१·५
HBr	...	—६५·८	DBr	...	—६५·८
HI	...	—३५·६	DI	...	३६·१
HCN	—१४	२५·४	DCN	—१२	२६·१
NH_3	—७७·६	—३३·३	ND_3	—७४	—३०·८
C_6H_6	५·५	८०·१२	C_6D_6	६·८	७६·४

पानी की पहिचान और उसका परिमापन—किसी भी चीज़ में पानी है या नहीं, यह जानने के लिए उसमें निर्जल कॉपर सलफेट का थोड़ा सा चूरा डालो। यदि इसका रंग नीला पड़ जाय तो समझा जा सकता है कि उसमें पानी है।

यदि किसी द्रव में पानी मिला हो तो उसमें कैलसियम कार्बाइड डालो, और ऐसा करने पर जितनी ऐसिटिलीन गैस बने नाप लो—

$$Ca\ C_2 + 2\ H_2O = Ca\ (OH)_2 + C_2H_2$$

इस गैस की नाप के आधार पर हिसाब लगाया जा सकता है कि उस पदार्थ में कितना पानी है।

किसी कार्बनिक यौगिक के भस्मीकरण से पानी की कितनी भाप बनती है, यह जानने के लिए भाप को तीव्र गन्धकाम्ल या कैलसियम क्लोराइड, या फॉसफोरस पंचौक्साइड से भरे बल्ब या चूल्हाकार नली में प्रवाहित करते हैं। ये बल्ब प्रयोग के आरंभ और अन्त में तौलने पर बता देते हैं कि कितना पानी इन्होंने लिया है।

हाइड्रोजन परौक्साइड

जब हाइड्रोजन और ऑक्सीजन परस्पर संयुक्त होते हैं तो अधिकांश तो पानी बनता है, पर कुछ सूक्ष्म भाग हाइड्रोजन परौक्साइड का भी बनता है।

वस्तुतः हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का संयोग कई श्रृंखलाबद्ध प्रतिक्रियाओं में होता है जैसे—

$$H_2+O_2=H_2O_2$$
$$H_2O_2+H_2=2H_2O^*$$
$$2H_2O^* + 2O_2=2O_2^* + 2H_2O$$
$$2O_2^* + 2H_2=2H_2O_2$$

जिन यौगिकों पर तारक चिह्न (*) बने हैं, उन्हें सक्रित (activated) अवस्था में समझना चाहिए।

हाइड्रोजन परौक्साइड बहुधा परौक्साइड पर अम्ल या पानी की प्रतिक्रिया करके बनाते हैं। यदि सोडियम परौक्साइड को बर्फ से ठंढे किए पानी में छोड़ा जाय तो सोडियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड बनेंगे।

$$Na_2O_2+2H_2O=H_2O_2+2NaOH$$

पर हाइड्रोजन परौक्साइड को विलेय लवणों से अलग करना आसान काम नहीं है। अतः इसे बनाने के लिए बेरियम परौक्साइड का उपयोग करते हैं। इसमें यदि कार्बन द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय तो अविलेय बेरियम कार्बोनेट अवक्षिप्त हो जायगा जिसे छानकर अलग करते हैं।

$$BaO_2+CO_2+H_2O=H_2O_2+BaCO_3\downarrow$$

दूसरी अधिक उपयोगी विधि इस प्रकार है जिसमें कार्बन द्विऑक्साइड के स्थान में सलफ्यूरिक ऐसिड प्रयोग किया जाता है।

$$BaO_2+H_2SO_4=H_2O_2+BaSO_4\downarrow$$

बेरियम सलफेट का अविलेय अवक्षेप छान कर अलग कर दिया जाता है। प्रयोग के लिए २० c.c. सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के लेकर इसमें २०० c.c. पानी मिलाओ। विलयन को बर्फ जमाने के मिश्रण द्वारा 0° c तक ठंढा कर लो। बेरियम परौक्साइड के चूर्ण को पानी के साथ लेई सा कर लो। और इसकी थोड़ी थोड़ी मात्रा सलफ्यूरिक ऐसिड के विलयन में डालो जब तक कि अम्लता थोड़ी ही शेष न रह जाय। अब विलयन को बर्फ की पेटी में २४ घंटे रख छोड़ो। अविलेय बेरियम सलफेट छानकर अलग कर लो और छने निस्यन्द (filtrate) में और जो कुछ अम्लता शेष रह गयी हो, उसे बेरियम हाइड्रौक्साइड के विलयन से शिथिल कर के फिर छान लो। ऐसा करने से हाइड्रोजन परौक्साइड का शुद्ध विलयन प्राप्त होगा।

हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन का सान्द्रीकरण—साधारणतः उबाल करके हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन सान्द्र (गाढ़ा) नहीं किया जा सकता, क्योंकि यह विभाजित हो जाता है। यदि इसका विलयन सान्द्र करना हो तो पहले शून्य दाब पर ६०°-७०° के निकट उबालते हैं। ऐसा करने से विलयन में ४५% हाइड्रोजन परौक्साइड हो जाता है। यदि और सान्द्र करने का प्रयत्न किया जाय तो यह निम्न प्रकार विभाजित होगा—

$$2H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

यदि और गाढ़ा करना हो तो दाब १५ मि०मी० के निकट रखना चाहिए। ऐसा करने पर विलयन ३५-४०° c तापक्रम पर उबाला जा सकता है। इस तापक्रम पर आंशिक स्रवण करके शेष पानी पृथक् किया जा सकता है। स्रवित होकर जो द्रव भाग आता है वह अधिकांश पानी है। धीरे-धीरे स्रवण का तापक्रम बढ़ जाता है। जब ७०° c के निकट पहुँच जाय तो स्रवण बन्द कर देना चाहिए। कुप्पी में जो द्रव रह गया है वह लगभग शुद्ध हाइड्रोजन परौक्साइड है। इसे फिर शून्य-शोषित्र (वेकुअम डेसीकेटर) में सान्द्र सलफ़्यूरिक ऐसिड पर रखकर और भी सान्द्र किया जा सकता है। अथवा इसे खूब ठंढा करके इसमें से हाइड्रोजन परौक्साइड के मणिभ प्राप्त किए जा सकते हैं। ये मणिभ शुद्ध १००% हाइड्रोजन परौक्साइड के हैं।

परौक्साइड बनाने की दूसरी विधि—यदि ५० प्रतिशत सलफ़्यूरिक ऐसिड के विलयन का विद्युत् विच्छेदन किया जाय तो परसलफ़्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$\uparrow H_2 \leftarrow \text{(ऋण द्वार पर)}\ 2H^+ \leftarrow H_2\,SO_4 \leftarrow HSO_4^- \text{(धन द्वार पर)}$$

$$2\,HSO_4^- = H_2\,S_2O_8 + 2\,\text{ऋ}$$

यह परसलफ़्यूरिक ऐसिड और हलका किए जाने पर हाइड्रोजन परौक्साइड देता है।

$$H_2\,S_2\,O_8 + 2H_2\,O = 2H_2\,SO + H_2\,O$$

क्षीणदाब के अन्दर इस हाइड्रोजन परौक्साइड का स्रवण किया जा सकता है। जितना सलफ़्यूरिक ऐसिड प्रयोग के आरम्भ में लिया था, उतना ही अन्त तक बना रहता है, इसलिए इस विधि में केवल बिजली के खर्चे के, और किसी चीज का खर्चा नहीं है।

बाजारों में हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन अनेक नामों से बिकता है, जैसे "परहाइड्रोल" "मरकौल" आदि। बोतलों पर लिखा होता है कि इसमें भरे विलयन की शक्ति "१० Volume" "२० Volume" इत्यादि है। "१० Volume" का अभिप्राय यह है कि यह विलयन अपने आयतन का १० गुना आयतन हाइड्रोजन परौक्साइड का देगा। मर्क का ३०% परहाइड्रौल लगभग "१०० आयतन" शक्ति का होता है। ३% विलयन लगभग "१० आयतन" शक्ति का माना जाता है।

भौतिक गुण–शुद्ध जलरहित हाइड्रोजन परौक्साइड नीरंग, चासनीदार द्रव होता है (कभी कभी इसमें हलकी सी नीली आभा होती है)। इसमें कोई गन्ध नहीं होती, हलके विलयनों में धातु का सा स्वाद होता है। शुद्ध परौक्साइड त्वचा पर पड़ने पर फफोले उठाता है। इसका क्वथनांक ८४-८५°c है (दाब ६८ मि० मी०)।

शुद्ध परौक्साइड जब विभाजित होता है तो प्रति २ ग्राम अणु पानी के साथ १ ग्राम अणु ऑक्सीजन का निकलता है। अतः इसका संगठन (HO) हुआ।—

$$4\,(HO)n = 2n\, H_2O + nO.$$

इसके विलयनों का द्रवणांक यह बताता है कि इसका अणुभार ३४ होना चाहिए, अर्थात् इसका अणु सूत्र H_2O_2 है।

रासायनिक गुण— हाइड्रोजन परौक्साइड को १००° c तक गरम करें तो यह विभाजित होकर पानी और ऑक्सीजन देता है—

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

शुद्ध परौक्साइड विस्फोट के साथ विभाजित होता है। यदि परौक्साइड उत्प्रेरकों के सम्पर्क में (जैसे स्वर्ण, चाँदी, या प्लैटिनम के धातु चूर्ण, या कार्बन, आयोडीन आदि) आवे तो साधारण तापक्रम पर ही इसका विभाजन होने लगता है। बहुत से कार्बनिक पदार्थ भी उत्प्रेरण का कार्य करते हैं। यदि परौक्साइड के विलयन में एक बूँद रुधिर की पड़ जाय तो यह सनसनाने लगता है।

हाइड्रोजन परौक्साइड में हलके आम्लिक गुण होते हैं। इस गुण के अनुसार यह बेरियम हाइड्रौक्साइड को बेरियम परौक्साइड में परिणत कर देता है—

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O$$

उपचायक या ऑक्सिकारक गुण—हाइड्रोजन परौक्साइड का अधिकांश उपयोग इसके उपचायक गुणों के कारण है। यदि यह किसी अपचायक या अवकारक पदार्थ X के साथ प्रतिक्रिया करे तो—

$$n\,H_2O_2 + X = n\,H_2O + XO_n$$

(क) इस प्रकार यह फेरस सलफेट को फेरिक सलफेट में परिणत कर देता है।

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

(ख) लेड सलफाइड इसके संसर्ग से लेड सलफेट में परिणत हो जाता है—

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

(ग) आर्सीनियस ऐसिड (या आर्सिनाइट) आर्सेनिक ऐसिड (या आर्सिनेट) में परिणत हो जाते हैं—

$$H_3AsO_3 + H_2O_2 = H_3AsO_4 + H_2O$$

इसी प्रकार सलफाइड, सलफाइट और थायोसलफेट तीनों ही सलफेट में परिणत हो जाते हैं।

$$Na_2S + 4H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + 4\,H_2O$$
$$Na_2S_2O_3 + 4\,H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$$

(घ) क्रोमिक हाइड्रौक्साइड क्षार की विद्यमानता में परौक्साइड से क्रोमेट में परिणत हो जाता है (प्रतिक्रिया बहुधा सोडियम परौक्साइड से करते हैं)।

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4NaOH$$
$$= 2\,Na_2CrO_4 + 8H_2O$$

(ङ) पोटैसियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन में से आयोडीन निकालता है—

$$2KI + H_2SO_4 + H_2O_2 = K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$$

हाइड्रोजन परौक्साइड के उपचायक गुणों का उपयोग कार्बनिक प्रतिक्रियाओं में भी किया जा सकता है। यह काले बालों की आभा सुनहरी

कर देता है। रोग के कीटाणुओं को मार डालता है अतः फोड़ों के धोने में इसका उपयोग है। कान के भीतर का मैल निकालने के काम आता है।

अपवाद-स्वरूप अपचायक (अवकारक) गुण—हाइड्रोजन परौक्साइड अपचायक पदार्थों के साथ तो प्रतिक्रिया करता ही है, यह कुछ उपचायक पदार्थों के साथ भी प्रतिक्रिया करता है, मानों कि इसमें स्वयं अपचायक गुण हों। वस्तुतः यह बात अपचायक गुण के कारण नहीं है। हाइड्रोजन परौक्साइड का एक अणु आरंभ में इस प्रकार विभाजित होता है—

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$$

यह परमाणविक ऑक्सीजन अस्थायी है, यह कहीं से दूसरा ऑक्सीजन परमाणु लेकर ऑक्सीजन अणु, O_2, बन जाना चाहता है। उसकी इस प्रवृत्ति के कारण ही दूसरे उपचायक या ऑक्सिकारक पदार्थों से ऑक्सीजन अलग हो जाता है।

(क) हाइड्रोजन परौक्साइड पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन में से ऑक्सीजन ले लेता है। अम्लीय विलयन में परमैंगनेट का लाल रंग मिट जाता है—

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

ऑक्सीजन गैस सनसना कर प्रतिक्रिया में निकलती है।

यदि अम्ल का प्रयोग न किया जाय तो मैंगनीज द्विऑक्साइड का भूरा अवक्षेप आवेगा, और ऑक्सीजन गैस निकलेगी। विलयन क्षारीय हो जायगा—

$$2KMnO_4 + H_2O_2 = 2KOH + 2MnO_2 + 2O_2$$

(ख) हाइड्रोजन परौक्साइड नम सिलवर ऑक्साइड के साथ प्रतिक्रिया करके चाँदी, ऑक्सीजन और पानी देता है—

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

(ग) लेड परौक्साइड का भी अपचयन हाइड्रोजन परौक्साइड से हो जाता है। यदि प्रतिक्रिया हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की उपस्थिति में की जाय तो लेड ऑक्साइड का क्लोराइड बन जावेगा।

$$PbO_2 + H_2O_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2H_2O + O_2$$

(घ) पोटैसियम फेरोसायनाइड का क्षारीय विलयन हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ पोटैसियम फेरिसायनाइड देगा।

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2O_2 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O + O_2$$

पर यदि प्रतिक्रिया अम्लीय विलयन में की जाय तो पोटैसियम फैरोसायनाइड फेरिसायनाइड में परिणत हो जायगा—

$$2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + 2H_2SO_4 = 2K_3Fe(CN)_6 + K_2SO_4 + 2H_2O + H_2SO_4$$

परौक्साइड—निर्जल हाइड्रोजन परौक्साइड में अम्लीय गुण होते हैं। यह द्विभास्मिक ऐसिड है, अतः इसके दो प्रकार के लवण बनेंगे, परौक्साइड और ऐसिड परौक्साइड—

$$\begin{array}{c}O-H\\|\\O-H\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}O-Na\\|\\O-H\end{array} \qquad \begin{array}{c}O-Na\\|\\O-Na\end{array}$$

ऐसिड परौक्साइड परौक्साइड

इसी प्रकार अमोनियम ऐसिड परौक्साइड $(NH_4)HO_2$ और अमोनियम परौक्साइड $(NH_4)_2O_2$ दोनों मिलते हैं।

व्यापार में सोडियम परौक्साइड सोडियम को कार्बन द्विऔक्साइड से हीन शुष्क हवा में गरम करके बनाया जाता है। यह हाइड्रोजन परौक्साइड और कास्टिक सोडा अथवा सोडियम कार्बोनेट के संयोग से भी बन सकता है।

$$Na_2CO_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2O_2 + H_2O + CO_2$$

हाइड्रोजन परौक्साइड द्विएथिलसलफेट, $(C_2H_5)_2SO_4$ के साथ प्रतिक्रिया करके द्विएथिल परौक्साइड (i) और एथिल हाइड्रोपरौक्साइड (ii) दोनों देता है—

$$\begin{array}{c}C_2H_5-O\\|\\C_2H_5-O\end{array} \qquad \begin{array}{c}C_2H_5-O\\|\\H-O\end{array}$$

(i) (ii)

हाइड्रोजन परौक्साइड का संगठन—सन् १८९२ में केरारा (Carrara)

ने हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन का हिमांक निकाल कर यह प्रदर्शित किया था कि इसका अणुभार ३४ है। जैसा कि पहले कहा जा चुका है कि इसमें ऑक्सीजन और पानी का जो अनुपात है, उसके हिसाब से इसका सूत्र $(HO)_x$ ठहरता है। अब यदि अणुभार का हिसाब और लगायें, तो इसका सूत्र स्पष्टतः H_2O_2 हुआ।

इसका संगठन अतः H—O—O—H इस प्रकार लिखना चाहिए जिसे हम द्विहाइड्रौक्सिल सूत्र कहेंगे क्योंकि इस अणु में दो हाइड्रौक्सिल समूह (OH) हैं।

यदि इस परौक्साइड को ऑक्सीजन का अपचित पदार्थ माना जाय तो उपर्युक्त सूत्र का समर्थन होता है—

$$\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \quad \overset{H}{\rightarrow} \quad \begin{matrix} O—H \\ | \\ O—H \end{matrix}$$

क्योंकि इस सूत्र के आधार पर दो हाइड्रोजन ऐसे ठहरते हैं जिनको हम धातुओं से स्थापित कर सकते हैं (अर्थात् यह द्विभास्मिक अम्ल है) अतः इसके परौक्साइड दो प्रकार के होने स्वाभाविक हैं—

$$\begin{matrix} O—H \\ | \\ O—H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} O—Na \\ | \\ O—H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} O—Na \\ | \\ O—Na \end{matrix}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} > Ba$$

सन् १८८४ में किंगज़ेट (Kingzett) ने यह प्रदर्शित किया कि इस परौक्साइड को ऑक्सीजन का अपचित पदार्थ नहीं, प्रत्युत पानी का ऑक्सिकृत पदार्थ मानना चाहिए। पानी के अणु में ही एक ऑक्सीजन का परमाणु जोड़कर हाइड्रोजन परौक्साइड बनाना चाहिए। इस आधार पर इसकी गठन इस प्रकार होगी—

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O \rightarrow \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O = O \text{ या } [H : \ddot{O} : : \ddot{O} :]^- + H^+$$

इस सूत्र में ऑक्सीजन का एक परमाणु चतुःसंयोज्य है। यह सूत्र

हाइड्रोजन परौक्साइड की आम्लिकता का भी समर्थन करता हैं और यह भी व्यक्त करता है कि इसका एक ऑक्सीजन बड़ा अस्थायी है। यदि सोडियम कार्बोनेट का विलयन हाइड्रोजन परौक्साइड में धीरे धीरे डाला जाय तो कार्बन द्विऑक्साइड निकलती है, इस बात का भी समर्थन इस सूत्र से होता है—

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O{=}O + Na_2\,CO_3 = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O + Na_2\,O_2 + CO_2$$

(यदि हाइड्रोजन परौक्साइड विलयन सोडियम कार्बोनेट में डालें तो उत्प्रेरणता के कारण ऑक्सीजन निकलेगा)।

सन् १८६५ में ब्रूल (Bruhl) ने यह प्रकट किया कि हाइड्रोजन परौक्साइड में दोनों ऑक्सीज़न चतुःसंयोज्य हैं—

$$H{-}O\!:\;O{-}H$$

पर बहुत सी कार्बनिक प्रतिक्रियायें ऐसी हैं जिनसे यह प्रकट होता है कि हाइड्रोजन परौक्साइड का सूत्र द्विहाइड्रौक्सिल जाति का है। बायर और विलिजर (Baeyer and Villiger) ने सन् १९०० द्वि-एथिल सलफेट और हाइड्रोजन परौक्साइड से द्वि-एथिल परौक्साइड और एथिल हाइड्रोपरौक्साइड प्राप्त किए।

$$(C_2\,H_5)_2\,SO_4 + H_2\,O_2 \rightarrow C_2\,H_5{-}O{-}O{-}C_2H_5$$

और

$$C_2\,H_5{-}O{-}O{-}H$$

यह महत्व की बात है कि द्वि-एथिल परौक्साइड यशद और ऐसीटिक ऐसिड के साथ अपचित होकर एथिल मद्य देते हैं। इसकी उपलब्धि निम्न सूत्र के आधार पर ही हो सकती है—

$$\begin{matrix} & \vdots & \\ C_2\,H_5{-}O & {-} & O{-}C_2\,H_5 \\ \uparrow & \vdots & \uparrow \\ H & \vdots & H \end{matrix} \rightarrow 2\,C_2\,H_5\,OH$$

यदि किंगज़ट का सूत्र ठीक होता, तो ईथर भी बनना चाहिए—

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle O = O \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle O + H_2O$$

$$\uparrow$$

$$2H$$

इस दृष्टि से हाइड्रोजन परौक्साइड का द्वि-हाइड्रौक्सिल सूत्र ही ठीक प्रतीत होता है।

परौक्साइड और द्विऑक्साइड के सूत्रों में भी भेद समझ लेना चाहिए। बेरियम परौक्साइड उसी प्रकार का परौक्साइड नहीं है जैसा कि मैंगनीज द्विऑक्साइड या लेड परौक्साइड। इन दोनों में तो धातु चतुःसंयोज्य हैं, पर बेरियम तो द्वि-संयोज्य है—

$$MnO_2 \rightarrow \overset{iv}{Mn}\,\overset{ii}{(O_2)} \rightarrow \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \Big\rangle Mn \Big\langle \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

$$PbO_2 \rightarrow \overset{iv}{Pb}\,\overset{ii}{(O_2)} \rightarrow \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \Big\rangle Pb \Big\langle \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

परौक्साइड में बेरियम द्वि-योज्य है—$\overset{ii}{Ba}\,\overset{ii}{(O_2)}$।

हाइड्रोजन परौक्साइड की पहिचान—हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन अम्लीय परमैंगनेट के विलयन के लाल रंग को नीरंग कर देता है। यह पोटैशियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन से आयोडीन देता है। अनेक प्रतिक्रियाओं में यह ओज़ोन के समान है। कुछ और पहिचान नीचे दी जाती हैं—

(१) टाइटेनियम सलफेट, $Ti(SO_4)_2$, हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन के साथ स्पष्ट पीला रंग देता है क्योंकि परटाइटेनिक ऐसिड बनता है—

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2TiO_4$$

(२) यदि परौक्साइड के अम्लीय विलयन को हलके पोटैसियम डाइक्रोमेट के विलयन के साथ हिलाया जाय और फौरन ही ईथर के साथ हिलाया जाय तो ईथर में चटक नीला रंग आ जायगा जो नीले परक्रोमिक ऐसिड बनने के कारण है।

प्रश्न

१. हाइड्रोजन का मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में कौन सा स्थान है ?

२. धातुओं पर पानी, अम्ल और क्षारों का साधारणतया क्या प्रभाव पड़ता है ? समीकरण दो । (बनारस १६४०)

३. हाइड्रोजन परौक्साइड कैसे तैयार करते हैं ? इसका सान्द्रीकरण किस प्रकार होता है ?

४. हाइड्रोजन के कौन २ समस्थानिक तुम जानते हो ? भारी हाइड्रोजन किसे कहते हैं ?

५. पानी की कठोरता कितने प्रकार की होती है ? इसे दूर करने की परम्यूटाइट विधि और मेटार्फासफेट विधि क्या हैं ।

६. भारी पानी की खोज का वृत्तान्त लिखो । यह साधारण पानी से किन बातों में भिन्न है ?

७. ऐसे कुछ यौगिकों का उल्लेख करो जिनमें डूटीरियम हो ।

८. हाइड्रोजन परौक्साइड की कुछ ऐसी प्रतिक्रियायें दो जिनमें यह अपचायक प्रतीत होता हो ।

९. व्यापारिक मात्रा में हाइड्रोजन परौक्साइड कैसे बना लोगे ?

(नागपुर १९४२)

१०. हाइड्रोजन परौक्साइड का संगठन किस प्रकार निश्चित करोगे ?

अध्याय ९

प्रथम समूह के क्षार तत्त्व

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग को देखने से प्रतीत होता है कि प्रथम समूह के अन्तर्गत दो उपसमूह क और ख हैं। एक उपसमूह में लीथियम, सोडियम, पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम हैं और दूसरे उपसमूह-ख में तीन तत्त्व ताँबा, चाँदी और सोना हैं। उपसमूह-क के लीथियम, सोडियम आदि तत्त्वों को क्षार तत्त्व कहते हैं। यह आवर्त्त संविभाग में शून्य तत्त्वों के ठीक बाद में स्थित हैं। लीथियम हीलियम के बाद, सोडियम नेओन के बाद, पोटैसियम आर्गन के बाद, रुबीडियम क्रुप्टन के बाद और सीज़ियम ज़ीनन के बाद हैं। इस विशेषता के कारण क्षार तत्त्वों में प्रबल एकसंयोज्य धनात्मकता है। इन सब की बाहरी परिधि पर एक ऋणाणु है। इस प्रबलता ही पर क्षारता निर्भर है। यह बात भी स्पष्ट है कि ये क्लोरीन आदि विद्युत् ऋणात्मक तत्त्वों के साथ क्यों उत्तेजना पूर्वक संयुक्त होते हैं, और संयोग द्वारा बने हुये यौगिक क्यों इतने अधिक स्थायी हैं। इन यौगिकों का स्थायी होना ही इस बात का कारण है कि इन तत्त्वों को तब तक यौगिकों से अलग न किया जा सका जब तक रसायन शास्त्र में यौगिकों के विभाजन की विशेष विधियों की आविष्कार न हो गया। इनके यौगिकों से तो संसार सदा से परिचित रहा, जैसे नमक, शोरा आदि, पर तत्त्वों का आविष्कार गत शताब्दी में ही हो सका—

क्षार तत्वों के भौतिक गुण—नीचे की सारणी से इन तत्त्वों के भौतिक गुणों का तुलनात्मक अध्ययन किया जा सकता है—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	द्रवणांक	क्थनांक	०°श पर घनत्त्व	आपेक्षिक ताप
३	लीथियम	Li	६·९४	१८६°श	१४००°श	०·५९	१·०९३
११	सोडियम	Na	२३·०	९७·९८°	८८२·९°	०·९७२३	०·२९७
१९	पोटैसियम	K	३९·१	६२·०४	७६२°	०·८५९	०·१६६
३७	रुबीडियम	Rb	८५·४५	३९·०	७००°	१·५२५	...
५५	सीज़ियम	Cs	१३२·८	२८·४५	६७०·°	१·९०३	०·०८४

इस सारणी में दिए गए अंकों से स्पष्ट है कि श्रेणी में ज्यों ज्यों तत्त्वों का परमाणुभार (या परमाणु संख्या) बढ़ता जाता है, अन्य भौतिक गुणों में क्रमशः निम्न परिवर्त्तन होते हैं—(१) द्रवणांक क्रमशः कम हो जाते हैं—लीथियम सबसे ऊँचे तापक्रम पर पिघलता है, पर सीज़ियम हमारे देश की गरमी की ऋतु में ही पिघल जायगा। (२) यही अवस्था क्वथनांकों की भी है। लीथियम का सब से अधिक और सीज़ियम का सब से कम है। (३) स्पष्टतः श्रेणी में घनत्व क्रमशः बढ़ते जाते हैं। लीथियम सब से हलकी धातु है। लीथियम, सोडियम और पोटैसियम पानी से भी हलके हैं। (४) श्रेणी में क्रमशः आपेक्षिक ताप बढ़ता जाता है। लीथियम ही एकमात्र ऐसी धातु है जिसका आपेक्षिक ताप पानी से अधिक है।

सभी क्षार तत्त्व अन्य धातुओं की अपेक्षा अधिक हलके हैं। इनको चाकू से काटा जा सकता है—इतने मुलायम हैं। काटने पर धातु की सी चमक वाली तह निकल आती है।

क्षार तत्त्वों के रासायनिक गुण—(१) ये सभी तत्त्व एकसंयोज्य प्रबल विद्युत् धनात्मकता वाले हैं, और इसी लिये ऋणात्मकता वाले तत्त्वों से ये विशेष उत्तेजना पूर्वक संयुक्त हो सकते हैं। (२) इन सब तत्त्वों के हेलाइड (क्लोराइड, ब्रोमाइड आदि) बहुत स्थायी यौगिक हैं। (३) ये सभी तत्त्व हाइड्रोजन से संयुक्त होकर LiH, NaH, KH, RbH और CsH, के समान हाइड्राइड देते हैं। इससे यही समझना चाहिये कि हाइड्रोजन में भी थोड़ी ऋणात्मकता है, न कि यह कि क्षार तत्त्वों में धनात्मकता का अभाव है। (४) ये सभी तत्त्व ऑक्सीजन से संयुक्त होकर Li_2O, Na_2O, K_2O आदि के समान ऑक्साइड देते हैं। ये सभी ऑक्साइड पानी में घुल कर तीव्र क्षार देते हैं—$LiOH$, $NaOH$, KOH आदि। (५) इन सब तत्त्वों के कार्बोनेट भी मृदु क्षार का काम देते हैं, Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3 इत्यादि। (६) कुछ अपवादों को छोड़ कर इन तत्त्वों के सभी साधारण लवण पानी में विलेय हैं। ये लवण क्षारीय विलयनों में ऐसिड मिलाकर बनाए जा सकते हैं। दोनों के मिलते समय बहुत गरमी पैदा होती है। (७) ये तत्त्व इतने सक्रिय हैं कि हवा में खुले नहीं रक्खे जा सकते, ये जल उठते हैं, और इनके ऑक्साइड बन जाते हैं। पानी के साथ भी ये उग्र प्रतिक्रिया करके हाइड्रौक्साइड बनाते हैं। (८) ये तत्त्व आपस में भी संयुक्त होकर, एवं अन्य धातुओं से भी संयुक्त होकर धातुसंकर और

एमलगम (संरस) बनाते हैं। (९) इन सब के नाइट्रेट गरम किए जाने पर ऑक्सीजन दे देते हैं और स्वयं नाइट्राइट बन जाते हैं।

लीथियम से सीज़ियम तक गुणों का क्रमशः परिवर्तन—अनेक गुणों में लीथियम और सोडियम अन्य तीन क्षार तत्त्वों से कुछ भिन्न हैं। मैंडलीफ के संविभाग से यह प्रगट होता है कि

I	II	III	IV
Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si

प्रत्येक समूह का पहला तत्त्व दूसरे समूह के दूसरे तत्त्व से कुछ गुणों में अधिक मिलता है, और अपने समूह के ही अन्य तत्त्वों से भिन्न है। लीथियम सोडियम से भिन्न, पर मेगनीशियम से मिलता जुलता है। इसी प्रकार बेरीलियम और ऐल्यूमीनियम में, एवं बोरोन और सिलिकन में समानता है।

(१) लीथियम में उतनी प्रबल क्षारता नहीं है जितनी कि सोडियम में। (२) लीथियम साधारण तापक्रम पर ही नाइट्रोजन से संयुक्त होकर नाइट्राइड, Li_3N देता है—सोडियम, पोटैसियम ऐसा नहीं करते। (३) शुष्क हवा में लीथियम प्रभावित नहीं होता। शुष्क हवा में यह इतना गरम किया जा सकता है कि पिघलने लगे। सोडियम तो हवा में शीघ्र जल उठता है। (४) लीथियम का ऑक्साइड बहुत धीरे धीरे पानी में घुलता है और हलका क्षारीय विलयन देता है। इस बात में यह अन्य तत्त्वों से भिन्न है। (५) लीथियम के फ़्लोराइड, कार्बोनेट और फ़ॉसफ़ेट अविलेय हैं, पानी में बहुत ही कम घुलते हैं, पर सोडियम आदि के ये लवण अच्छे विलेय हैं। (६) लीथियम का क्लोराइड हवा में शीघ्र नमी ले लेता है, पर सोडियम क्लोराइड आदि ऐसा नहीं करते। (७) लीथियम क्लोराइड एलकोहल और पिरीडीन में विलेय है।

इन सब बातों से स्पष्ट है कि लीथियम और मेगनीशियम में कितनी समानता है—

लीथियम	मेगनीशियम
१ मृदु क्षार—Li_2O ।	मृदुक्षार—MgO ।
२ लीथियम नाइट्राइड, Li_3N, आसानी से बनता है ।	मेगनीशियम नाइट्रोजन में जलकर, Mg_3N_2, देता है ।
३ लीथियम ऑक्साइड कम घुलता है ।	MgO कम घुलता है ।
४ लीथियम कार्बोनेट, फॉसफेट और क्लोराइड अविलेय	मेगनीशियम कार्बोनेट, फॉसफेट और क्लोराइड अविलेय
५ लीथियम क्लोराइड हवा से नमी लेता है ।	मेगनीशियम क्लोराइड हवा से नमी लेता है ।
६ लीथियम बाइकार्बोनेट केवल विलयन में स्थायी है ।	मेगनीशियम बाइकार्बोनेट केवल विलयन में स्थायी है ।
७ लीथियम कार्बोनेट को गरम करने पर Li_2O बनता है ।	मेगनीशियम कार्बोनेट को गरम करने पर MgO बनता है ।

सोडियम, पोटैसियम, रुबीडियम और सीजियम के धात्विक गुण भी धीरे धीरे इस श्रेणी में बढ़ते जाते हैं। पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम के टारट्रेट, क्लोरोप्लैटिनेट और द्विगुण सलफेट (जैसे फिटकरियाँ) पानी में क्रमशः अधिक अविलेय होते जाते हैं। इन यौगिकों के आधार पर लीथियम और सोडियम से पोटैसियम, रुबीडियम और सीजियम के लवणों को पृथक् किया जा सकता है। लीथियम का क्लोराइड बहुत कम विलेय है, सोडियम का थोड़ा सा विलेय है (४%), पर शेष तीनों के क्लोराइड बहुत विलेय हैं। पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम के कार्बोनेट हवा में पसीजने लगते हैं, पर लीथियम और सोडियम के प्रस्वेदन नहीं प्रकट करते। लीथियम और सोडियम की संयोज्यता मुख्यतः १ है, पर पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम ऐसे ऑक्साइड और हैलाइड देते हैं जिनमें संयोज्यता ३,४ या अधिक भी होती है—K_2O_4, Rb_2O_4, Cs_2O_4, KI_3, $KICl_2$, RbI_3, CsI_3, $Rb\,F.\,I.\,Cl_3$, CsI_9, RbI_9 आदि। KI_3 यौगिक का संगठन चाहे अनिश्चित भी हो, पर CsI_3 और $CsCl_2I$ बहुत ही स्थायी यौगिक हैं।

क्षार तत्त्वों में ऋणाणुओं का उपक्रम—ऐसा समझा जा सकता है कि प्रथम समूह में सोडियम के बाद उपसमूह की शाखा का आरम्भ होता है—

```
        ╱ —— K —— Rb —— Cs            ... क—उपसमूह
Li—Na
        ╲ —— —— Cu —— Ag —— Au...     ख—उपसमूह
```

क-उपसमूह के तत्त्व लीथियम और सोडियम से अधिक मिलते जुलते हैं, और ख-उपसमूह के कम। तत्त्वों के परमाणुओं में ऋणाणुओं का जो उपक्रम है, उससे इस बात की पुष्टि होती है।

Li—परमाणुसंख्या ३— $1s^2. 2s^1$

Na— ,, ११— $1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^1$

K — ,, १९— $1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 4s^1$.

Rb— ,, ३७— $1s^2\ 2s^2. 2p^6. 3s^2, 3p^6. 3d^{10}. 4s^2. 4p^6. 5s^1$.

Cs— ,, ५५— $1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 3d^{10}. 4s^2. 4p^6. 4d^{10}. 5s^2. 5p^6. 6s^1$.

इस प्रकार इस क-उपसमूह में प्रत्येक तत्त्व के परमाणु की सबसे बाहरी परिधि पर १ ऋणाणु s^1 स्थिति में है। और इसके पूर्व के कोष में ऋणाणु s^2p^6 की स्थिति में हैं। इसके कारण ही इन तत्त्वों की संयोज्यता १ है।

ख-उपसमूह के तत्त्वों के परमाणु में ऋणाणुओं का उपक्रम इस उपक्रम से भिन्न है। ताँबे में उपक्रम इस प्रकार है—

Cu—परमाणु संख्या २९—$1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 3d^{10}. 4s^1$

इस प्रकार इसकी बाह्यतम परिधि में तो ऋणाणु s^1 स्थिति में है पर इससे पूर्व कोष में ऋणाणु d^{10} स्थिति के हैं। इस प्रकार क-उपसमूह के उपक्रम में और ख-उपसमूह के उपक्रम में अन्तर है। इसीलिए दोनों उपसमूह के तत्त्वों के गुणों में भी अन्तर हो गया है। निम्न बातों से यह अन्तर स्पष्ट है—

(१) क्षार तत्त्वों के अधिकांश लवणों में ये तत्त्व एकसंयोज्य हैं, पर ताँबे के स्थायी लवणों में ताँबे की संयोज्यता २, और सोने के स्थायी लवणों में यह संयोज्यता ३ है।

(२) क्षार तत्त्व प्रबल धनात्मक हैं। एक-विद्युत्द्वार-विभव श्रेणी (single electrode potential series) में इनकी गिनती सर्वप्रथम है, पर ताँबा, चाँदी और सोना इस श्रेणी में सबसे नीचे हैं।

(३) क्षार तत्त्व हवा में रख छोड़ने पर जल उठते हैं—इतना शीघ्र उपचयन होता है, पर ताँबा, चाँदी और सोना स्थायी हैं।

(४) क्षार तत्त्व कभी ऋण आयन नहीं होते और न वे संकीर्ण

(complex) धन आयन ही बनाते हैं, पर सोना, चाँदी, और ताँबा संकीर्ण आयन शीघ्रता से बनाते हैं—

$$K\,Au\,(CN)_2 \rightarrow K^+ + Au\,(CN)_2^-$$
$$K\,Au\,O_2 \rightarrow K^+ + Au\,O_2^-$$
$$Ag\,(NH_3)_2Cl \rightarrow Ag\,(NH_3)_2^+ + Cl^-$$
$$Cu\,(NH_3)_4\,(NO_3)_2 \rightarrow Cu\,(NH_3)_4^+ + 2NO_3^-$$

(५) क्षार तत्त्वों के ऑक्साइड पानी में विलेय हैं, और विलयन प्रबल क्षारीय होते हैं। पर ताँबे, चाँदी और सोने को ऑक्साइडों की विलेयता बहुत ही कम है, और उनमें केवल हलकी सी भस्मता होती है।

(६) ताँबे के समूह के क्लोराइड, सलफेट आदि लवण पानी द्वारा आसानी से उदविच्छेदित होकर भास्मिक लवण देते हैं। इन क्षारीय लवणों का उदविच्छेदन नहीं होता है।

(७) क्षारीय तत्त्वों के सलफाइड और क्लोराइड पानी में विलेय हैं, पर एकसंयोज्य ताँबे, चाँदी और सोने के क्लोराइड लगभग अविलेय ($CuCl$, $AgCl$, $AuCl$) हैं। इनके सलफाइड भी जैसे CuS अविलेय हैं।

(८) ताँबे के समूह के तत्त्व मुक्त धातु के रूप में भी प्रकृति में पाये जाते हैं (जैसे चाँदी और सोना, और ताँबा भी आसानी से तैयार किया जा सकता है) पर क्षारीय तत्त्व प्रकृति में मुक्त नहीं पाए जाते।

लीथियम, Li

सन् १८१७ में ऑगस्ट आरवेडसन (Aug Arfvedson) ने जो बर्ज़ीलियस (Berzelius) की प्रयोगशाला में काम करता था, इस तत्त्व का पता चलाया। उसने इसके क्षार का नाम **लीथिया** दिया, क्योंकि यह खनिज पदार्थों में पाया गया था, (लीथिया का अर्थ पथरीला है)। आरवेडसन ने पेटालाइट और स्पोड्यूमीन खनिजों से एक तत्त्व प्राप्त किया जो क्षारीय तत्त्वों से इस बात में भिन्न था, कि इसका कार्बोनेट पानी में अविलेय था और इसके क्लोराइड में बहुत प्रस्वेद होता था। बाद को बुन्सन (Bunsen) और करशाफ (Kirchhoff) ने अपने रश्मिचित्रदर्शक द्वारा यह प्रदर्शित किया कि यह तत्त्व न केवल खनिजों में पाया जाता है, इसका विस्तार पशु और वनस्पति जगत् में भी है।

खनिज—लीथियम के चार मुख्य खनिज हैं—

(क) ट्राइफिलाइट—यह लीथियम, सोडियम, लोहे और मैंगनीज का द्विगुण फॉसफेट है—$(Li, Na)_3 PO_4 + (Fe, Mn)_3 (PO_4)_2$, जिसमें १.६ से ३.७ % तक लीथियम है।

(ख) लेपिडोलाइट या लीथियम माइका—$(Li, K, Na)_2 Al_2 (SiO_3)_3, (F.OH)_2$—इसमें १.३ से ५.७% लीथियम है।

(ग) पेटालाइट—यह लीथियम और ऐल्यूमीनियम का सिलिकेट है—$Li Al (Si_2 O_5)_2$—इसमें २.७ से १.७ % लीथियम है।

(घ) स्पोड्यूमीन—$Li. Al (Si O_3)_2$—इसमें ३.८ से ५.६ % लीथियम है।

निष्कर्षण—खनिजों से यदि लीथियम प्राप्त करना हो तो नीचे लिखी कोई विधि काम में आ सकती है।

पहली विधि—लेपिडोलाइट से—खनिज को चूने के साथ गलाया जाता है और फिर गले हुए पदार्थ को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं। इस प्रकार लीथियम, पोटैसियम, सोडियम और ऐल्यूमीनियम के विलेय क्लोराइड बन जाते हैं। इन्हें सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ उड़ा कर सलफेटों में परिणत कर लेते हैं। इसके विलयन में फिर अमोनियम ऑक्जेलेट छोड़ते हैं, जिसमें ऐल्यूमीनियम और बचा खुचा कैलसियम अवक्षिप्त हो जाता है जिन्हें छान कर अलग कर देते हैं। अब विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ते हैं। ऐसा करने पर केवल लीथियम कार्बोनेट का अवक्षेप आता है।

दूसरी विधि—लेपिडोलाइट से—खनिज को बेरियम कार्बोनेट, बेरियम सलफेट और पोटैसियम सलफेट के मिश्रण के साथ गलाते हैं। इस प्रकार लेपिडोलाइट का सिलिकेट बेरियम सिलिकेट बन कर गले हुए द्रव्य के नीचे बैठ जाता है। ऊपरी तह में पोटैसियम और लीथियम के सलफेट होते हैं जिन्हें पृथक् कर लिया जाता है। इनके विलयन में फिर बेरियम क्लोराइड डालते हैं, जिससे बेरियम सलफेट का अवक्षेप आ जाता है और पोटैसियम और लीथियम क्लोराइड घुले रहते हैं। विलयन को उड़ाकर सुखा लेते हैं, और फिर पिरीडोन डालते हैं। पिरीडीन लीथियम क्लोराइड को घोल लेती है, और सोडियम और पोटैसियम क्लोराइड को छोड़ देती है।

ग्रन्थ-संख्या—१५२

प्रकाशक तथा विक्रेता
भारती-भण्डार
लीडर प्रेस, इलाहाबाद

प्रथम संस्करण
सं० २००८ वि०
मूल्य १४)

मुद्रक—
महादेव एन० जोशी
लीडर प्रेस, इलाहाबाद

लेपिडोलाइट

Li, Na, Al, K के सिलिकेट

| $BaCO_3$, $BaSO_4$ और K_2SO_4

| के साथ गलाने पर

ऊपरी तह

K, Na, और Li के सलफेट

| $BaCl_2$

अवक्षेप

$BaSO_4$

निस्यन्द में

Li, Na और K

के क्लोराइड

| पिरीडीन

विलेय LiCl

नीचे की तह

$BaSO_4$, Al_2O_3, सिलिका

तीसरी विधि—ट्राइफिलाइट से—इस खनिज में लीथियम, सोडियम, लोहे और मैंगनीज के द्विगुण फॉसफेट होते हैं। खनिज को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल लेते हैं, और तब जैसा गुणात्मक परीक्षण में करते हैं, फेरस लवण को नाइट्रिक ऐसिड से गरम करके फेरिक में परिणत कर लेते हैं। इसमें फिर अमोनिया आधिक्य में डालकर ऐसीटिक ऐसिड से अम्लीय करते हैं, और फिर फेरिक क्लोराइड से फेरिक फॉसफेट अवक्षिप्त कर लेते हैं। इस प्रकार फॉसफेट दूर हो जाते हैं। छान कर शेष द्रव्य को गरम करके सुखा लेते हैं। इस द्रव्य में Li, Na और Mn रहते हैं। इनमें बेरियम सलफाइड डाल कर मैंगनीज सलफाइड अवक्षिप्त कर लेते हैं, जिसे छान कर अलग कर दिया जाता है। बेरियम के आधिक्य को सलफ्यूरिक ऐसिड डाल कर अलग कर देते हैं। लीथियम सलफेट जो बच रहा उसे ऑक्ज़ेलिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत करते हैं। लीथियम ऑक्ज़ेलेट जो आया, वह जला कर लीथियम कार्बोनेट में परिणत कर लिया जाता है।

धातुकर्म—सब से पहले डेवी (Davy) ने लीथियम लवणों के विद्युत् विच्छेदन से लीथियम धातु थोड़ी सी मात्रा में तैयार की थी। बाद को

बुनसन (Bunsen) और मेथीसन (Matthiessen) ने १८५५ में यह धातु अधिक मात्रा में बनायी। उन्होंने मोटे पोर्सिलेन की मूषा में लीथियम क्लोराइड को गलाया, और फिर इसका विद्युत् विच्छेदन किया। कोक के कार्बन का ऐनोड या धनद्वार और लोहे के तार का कैथोड या ऋणद्वार लिया। लीथियम धातु कैथोड पर इकट्ठा हुई। यदि अधिक मात्रा में धातु बनानी हो तो पोटैसियम और लीथियम क्लोराइडों के मिश्रण को गलाना चाहिये। पोटैसियम क्लोराइड मिला देने से लीथियम क्लोराइड कम तापक्रम पर ही गल जाता है।

यदि लीथियम क्लोराइड को पिरीडीन में घोल कर विद्युत् विच्छेदन किया जाय, तो भी लीथियम धातु मिल सकती है।

धातु के गुण—लीथियम सबसे हलकी धातु है। चांदी की सी इसमें चमक होती है, यह अन्य क्षार-धातुओं से तो कड़ा होता है पर फिर भी आसानी से काटा जा सकता है। यदि गला कर और भी अधिक तापक्रम तक इसे गरम किया जाय तो श्वेत प्रकाश से युक्त ज्वाला से जलने लगता है। यदि इसे हाइड्रोजन, हैलोजन, कार्बन द्विऑक्साइड, नाइट्रोजन या गन्धक की वाष्पों के वातावरण में गरम किया जाय तो यह इन तत्वों से संयुक्त हो जाता है। इन यौगिकों में से लीथियम नाइट्राइड, Li_3N, विशेष महत्व का है। लीथियम नाइट्रिक ऐसिड के साथ उग्र प्रतिक्रिया करता है, और गन्धक और नमक के तेज़ाबों के साथ भी इस पर प्रतिक्रिया होती है। हाँ, सान्द्र गन्धक के तेज़ाब का इस पर कम प्रभाव पड़ता है।

लीथियम के यौगिक

लीथियम ऑक्साइड, Li_2O—लीथियम धातु को हवा में अथवा लीथियम हाइड्रौक्साइड को रक्त तप्त करके यह बनाया जाता है—

$$4Li + O_2 = 2Li_2O$$

$$2Li(OH) = Li_2O + H_2O$$

यह अन्य गुणों में सोडियम ऑक्साइड के समान है। पानी के साथ इसकी प्रतिक्रिया धीरे-धीरे होती है।

$$Li_2O + H_2O = 2Li(OH)$$

लीथियम परौक्साइड—यह लीथियम हाइड्रौक्साइड पर हाइड्रोजन परौक्साइड की प्रतिक्रिया से बनाया जाता है—

$$2Li\ OH + 2H_2O_2 + H_2O = Li_2O_2.\ H_2O_2.\ 3H_2O$$

प्रतिक्रिया में हाइड्रोजन परौक्साइड का द्विगुण परौक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है। इसे सावधानी पूर्वक फॉसफोरस पंचौक्साइड के ऊपर सुखाया जा सकता है।

लीथियम हाइड्रौक्साइड, Li OH—लीथियम धातु और पानी की प्रतिक्रिया से यह बनता है—

$$2Li + 2\ H_2O = 2Li\ OH + H_2$$

सोडियम की प्रतिक्रिया के समान यह प्रतिक्रिया उग्र नहीं है। लीथियम हाइड्रौक्साइड कास्टिक सोडा के समान श्वेत रवेदार पदार्थ है, पर कास्टिक सोडा की अपेक्षा पानी में यह कम विलेय है।

लीथियम कार्बोनेट, $Li_2\ CO_3$—किसी विलेय लीथियम लवण पर अमोनियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया करके यह बनाया जाता है—

$$Li_2\ SO_4 + (NH_4)_2\ CO_3 = Li_2\ CO_3 \downarrow + (NH_4)_2\ SO_4$$

यह पानी में बहुत ही कम विलेय है (१·५४ ग्राम प्रति १०० ग्राम पानी में 0° पर और १००° पर केवल ०·७२ ग्राम प्रति १०० ग्राम पानी)। इस बात में यह सोडियम कार्बोनेट से भिन्न है। लीथियम कार्बोनेट को रक्ततप्त किया जाय, तो लीथियम ऑक्साइड बन जाता है, इस बात में भी सोडियम कार्बोनेट से भिन्नता है—

$$Li_2\ CO_3 = Li_2O + CO_2$$

मेगनीशियम बाइकार्बोनेट के समान लीथियम बाइकार्बोनेट केवल विलयन में ही स्थायी है। सोडियम बाइकार्बोनेट तो बहुत स्थायी है।

लीथियम ऑर्थोफॉसफेट, $Li_3\ PO_4$—यह मेगनीशियम फॉसफेट के समान पानी में लगभग अविलेय है (०·०३% विलेय)। किसी विलेय लीथियम लवण में सोडियम फॉसफेट का विलयन डाल कर यह अवक्षिप्त किया जा सकता है—

$$Li_2\ SO_4 + Na_2\ HPO_4 \rightarrow Li_2HPO_4 \rightarrow Li_3\ PO_4$$

लीथियम सलफेट, $Li_2SO_4.H_2O$—यह लीथियम हाइड्रौक्साइड और सलफ्यूरिक ऐसिड के संयोग से बनाया जाता है। यह पानी में विलेय है। यह अन्य क्षार-सलफेटों के साथ द्विगुण लवण बनाता है।

लीथियम फ्लोराइड, LiF—लीथियम के विलेय लवण में अमोनियम फ्लोराइड विलयन डालने पर इस का अवक्षेप आता है।

$$Li_2SO_4 + 2NH_4F = 2LiF \downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

यह पानी में बहुत ही कम विलेय है (१८°C पर १०० ग्राम पानी में ०·२७ भाग)।

लीथियम क्लोराइड, $LiCl$—यह सोडियम क्लोराइड के समान गुणों वाला है, पर पानी में उस से अधिक अविलेय है। हवा में इसका प्रस्वेदन होता है, और यह कई एलकोहलों में और पिरीडीन में भी विलेय है। लीथियम क्लोराइड लीथियम धातु को क्लोरीन गैस में जलाकर अथवा लीथियम ऑक्साइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनाया जा सकता है।

लीथियम नाइट्राइड, Li_3N—लीथियम साधारण तापक्रम पर ही नाइट्रोजन से प्रतिक्रिया करके थोड़ा बहुत नाइट्राइड बनाता है, पर यदि नाइट्रोजन गैस में इसे गरम किया जाय तो यह ज़ोरों से जलने लगता है।

लीथियम नाइट्राइड पानी के प्रभाव से लीथियम हाइड्रौक्साइड और अमोनिया देता है—

$$Li_3N + 3H_2O = 3Li(OH) + NH_3$$

लीथियम नाइट्रेट, $LiNO_3$—यह लीथियम हाइड्रौक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। यह पानी और एलकोहलों में भली प्रकार विलेय है।

लीथियम की पहिचान—बुन्सन ज्वाला में लीथियम लवण रखने से ज्वाला का रंग लाल हो जाता है। इसके रश्मिचित्र में दो रेखायें विशेष हैं, एक तो ६१०४ जो हलकी सी है; और दूसरी ६७०८ जो चटक लाल है।

इसके लवणों के विलयन में सोडियम फॉसफेट डालने से लीथियम फॉसफेट का श्वेत अवक्षेप आता है।

सोडियम, Na

धातु की उपलब्धि—सोडियम तत्त्व के अनेक लवणों का प्रचार बहुत दिनों से रहा है, जैसे नमक, सोडा क्षार, शोरा, सुहागा इत्यादि। पर सोडियम धातु सर्वप्रथम सर हम्फ्री डेवी (Davy) ने सन् १८०७ में कास्टिक सोडा के विद्युत् विच्छेदन द्वारा तैयार की।

सोडियम धातु बहुधा ब्रूनर (Brunner) की विधि से तैयार की जाती है। इस विधि में सोडियम कार्बोनेट को कोयले के साथ जलाते हैं—

$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO$$

सोडियम परौक्साइड को भी कोयले के साथ जला कर सोडियम धातु बनायी जा सकती है —

$$3Na_2O_2 + 2C = 2Na_2CO_3 + 2Na$$

कास्टिक सोडा का मेगनीशियम के साथ अपचयन करके भी सोडियम बन सकता है—

$$2NaOH + Mg = 2Na + MgO + H_2O$$

कास्टनर (Castner) की सन् १८८६ की विधि में आयरन कार्बाइड

चित्र ५०—सोडियम बनाने की डाउन्स विधि

से प्राप्त कार्बन के साथ इस्पात की मूषा में कास्टिक सोडा को गरम करके सोडियम बनाते हैं। मूषा की शीर्ष नली में से सोडियम और हाइड्रोजन की वाष्पें निकल कर बाहर आती हैं।

$$6NaOH + 2C = 2Na_2CO_3 + 3H_2O + 2Na$$

आजकल व्यापारिक मात्रा में सोडियम अधिकतर कास्टिक सोडा या सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन द्वारा बनता है—

(१) डाउन्स (Downs) की विधि—इस विधि में पोटैसियम क्लोराइड और फ्लोराइड मिला कर सोडियम क्लोराइड को गलाते हैं, और फिर मिश्रण का विद्युत् विच्छेदन कार्बन के वृत्ताकार धनद्वार और वलयाकार लोहे के कैथोड या ऋणद्वार द्वारा किया जाता है।

$$Na \leftarrow Na^{+} \leftarrow NaCl \rightarrow Cl^{-} \rightarrow Cl$$

+ऋ —ऋ

ऋणद्वार (कैथोड) धनद्वार (ऐनोड)

(२) कास्टनर (Castner) की विधि—इस विधि में गलाया हुआ कास्टिक सोडा लोहे के एक बेलनाकार पात्र में रक्खा जाता है जिसे गैस बर्नरों की ज्वालाओं से गरम करते हैं। तापक्रम ३३०° के लगभग होता है। ऋणद्वार बेलनाकार लोहे का होता है, जो पेंदे से होकर ऊपर तक जाता है। इसके चारो ओर कास्टिक सोडा ठस भरा होता है। धनद्वार निकेल का एक बेलन होता है। इसका संबन्ध तार की जाली के एक बेलन से होता है जो ऋणद्वार के चारों ओर घिरी होती है। विद्युत् विच्छेदन से उत्पन्न सोडियम धातु ऋणद्वार से उठकर कास्टिक सोडा के पृष्ठ पर तैरने लगती है। तार की जाली के विशेष चमचे द्वारा इसे अलग कर लिया जाता है।

चित्र ५१—सोडियम बनाने की कास्टनर विधि

सोडियम के गुण—सोडियम श्वेत धात्विक आभा से युक्त नरम पदार्थ है। यह ढोकों में या मोटी शलाकाओं के रूप में बिकता है। इसकी सतह पर बहुधा हाइड्रौक्साइड की हलकी सी परत जम जाती है, जो चाकू से छील कर अलग कर ली जा सकती है। यह हमेशा मिट्टी के साफ तेल में डुबो कर रक्खा जाता है। यह पानी से हलकी धातु है।

सोडियम धातु द्रव अमोनिया में घुलकर चटक नीले रंग का विलयन देती है। स्वेडवर्ग (Svedberg) की विधि से सोडियम को ईथर में आसृत करके विद्युत् विसर्ग द्वारा इसका कोलायड या श्लैष विलय तैयार किया जा सकता है।

सोडियम ९७·५° पर द्रवीभूत होता है। और ७८४·२° पर उबलता है; इसकी वाष्पें एकपरमाणुक (Na) हैं। ०° पर इसका आपेक्षिक ताप ०·२८ है। यह धातु बिजली की अच्छी चालक है।

सोडियम पर हवा की शीघ्र प्रतिक्रिया होती है, यह हवा में जल उठता है और सोडियम ऑक्साइड और परौक्साइड बनते हैं—

$$4Na + O_2 = 2Na_2O$$
$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

सोडियम की ज्वाला चटक पीले रंग की होती है। इस ज्वाला के रश्मिचित्र में प्रसिद्ध D—रेखायें, ५८९६ A और ५८९० A होती हैं। ये दोनों रेखायें बहुत पास पास होती हैं। रश्मिचित्रण में इनका विशेष उपयोग होता है।

हैलोजन, फॉसफोरस और गन्धक के साथ गरम करने पर सोडियम जल उठता है, और क्रमशः हैलाइड, $Na\,Cl$, $Na\,Br$, आदि, फॉसफाइड, Na_3P, और कई प्रकार के सलफाइड बनते हैं। यह ३६०° पर हाइड्रोजन के साथ भी संयुक्त होता है और अस्थायी हाइड्राइड

Na H बनता है। सोडियम पानी के साथ प्रतिक्रिया करके सोडियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन देता है जैसे पहले कहा जा चुका है।

सोडियम अनेक धातुओं के ऑक्साइड या क्लोराइड के साथ यदि गरम किया जाय, तो लवणों में से वे धातुयें मुक्त हो जाती हैं—

$$2Na + BeCl_2 = 2NaCl + Be$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग करके न केवल बेरीलियम, बल्कि टाइटेनियम, यूरेनियम आदि अन्य धातुएँ भी तैयार की गयी हैं।

सोडियम अमोनिया गैस के साथ **सोडामाइड,** $NaNH_2$, देता है—

$$2Na + 2NH = 2NaNH_2 + H_2$$

सोडियम धातु पारे के साथ सोडियम संरस (एमलगम) बनाती है जिसका कार्बनिक रसायन में बहुत उपयोग है। सोडियम एलकोहल के साथ सोडियम एलकोहलेट देता है।

सोडियम के ऑक्साइड—सोडियम के दो ऑक्साइड पाये जाते हैं— सोडियम एकौक्साइड, Na_2O ; और सोडियम परौक्साइड, Na_2O_2.

सोडियम एकौक्साइड, Na_2O, अपने विशुद्ध रूपमें शायद ही कभी मिलता हो। यह या तो सोडियम के जलने पर बनता है या तब जब सोडियम ऐज़ाइड, NaN_3, सोडियम नाइट्राइट या नाइट्रेट के साथ निकेल की मूषा में गरम किया जाता है—

$$3NaN_3 + NaNO_2 = 2Na_2O + 5N_2$$

सोडियम एकौक्साइड श्वेत ठोस पदार्थ है। यह पानी के साथ उग्रता से संयुक्त होकर सोडियम हाइड्रौक्साइड देता है—

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

सोडियम परौक्साइड, Na_2O_2, तब बनता है जब ऐल्यूमीनियम की तश्तरियों में सोडियम हवा के समुचित प्रवाह में जलाया जाता है—

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

यह पीला चूर्ण पदार्थ है। अन्य परौक्साइडों से यह इस बात में भिन्न है कि यह गरम करने पर विभाजित नहीं होता। यह प्रबल उपचायक पदार्थ है, और इस गुण के कारण प्रयोगशाला में इसका बहुत उपयोग होता है।

जैसा कि पहले कहा जा चुका है, सोडियम परौक्साइड पानी या अम्लों के साथ हाइड्रोजन परौक्साइड और कुछ ऑक्सीजन देता है—

$$Na_2O_2 + 2HCl = 2NaCl + H_2O_2$$
$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + H_2O_2$$
$$2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2$$

पानी के साथ वाली प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है क्योंकि यदि ठंढे कास्टिक सोडा के विलयन में हाइड्रोजन परौक्साइड डाला जाय तो जलयुक्त सोडियम परौक्साइड, Na_2O_2 $8H_2O_2$, के मणिभ पृथक् होने लगते हैं।

सोडियम परौक्साइड कार्बन एकौक्साइड के साथ सोडियम कार्बोनेट में परिणत हो जाता है—

$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$$

कार्बन द्विऑक्साइड यदि परौक्साइड में शोषित किया जाय तो ऑक्सीजन निकलता है और कार्बोनेट बनता है—

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O$$

सोडियम परौक्साइड अमोनिया को नाइट्रोजन में उपचित करता है—

$$3Na_2O_2 + 2NH_3 = 6NaOH + N_2$$

इसी प्रकार यह नाइट्रोजन के ऑक्साइडों को नाइट्रेट में और सलफाइड को सलफेट में और क्रोमियम ऑक्साइड को क्रोमेट में परिणत कर देता है।

$$Cr_2O_3 + 3Na_2O_2 + H_2O = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH$$

लोह माक्षिक (pyrites) में कितना गन्धक है, यह जानना हो तो इस खनिज को सोडियम परौक्साइड के साथ गलाओ। ऐसा करने पर गन्धक सलफेट में परिणत हो जायगा जिसे बेरियम क्लोराइड द्वारा अवक्षिप्त करके तौला जा सकता है—

$$2FeS_2 + 15Na_2O_2 = 4Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 11Na_2O$$

सोडियम सेस्क्विऑक्साइड, Na_2O_3—यदि सोडियम धातु को द्रव अमोनिया में घोलकर ऑक्सीजन प्रवाहित किया जाय, तो सोडियम सेस्क्विऑक्साइड अवक्षिप्त होता है—

$$4Na + 3O_2 = 2Na_2O_3$$

कॉस्टिक सोडा, $NaOH$—सोडियम हाइड्रौक्साइड बनाने की बहुधा तीन विधियाँ हैं—(१) सोडियम और पानी की प्रतिक्रिया से, (२) कैलसियम

हाइड्रौक्साइड और सोडियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया से और (३) सोडियम क्लोराइड के विलयन के विद्युत् विच्छेदन से।

(१) $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$

(२) $Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaOH$

(३) Na एमलगम ← Na^+ ← NaCl → Cl^- ← 2Cl → Cl_2
↓ H_2O ऋणद्वार (कैथोड) धनद्वार (ऐनोड)
NaOH

पहली विधि तो केवल प्रयोगशाला के उपयोग की है, यद्यपि इससे बहुत शुद्ध कास्टिक सोडा तैयार होता है। दूसरी विधि द्वारा बहुत दिनों से कास्टिक सोडा व्यापारिक मात्रा में तैयार होता रहा है, और तीसरी आधुनिक युग की व्यापारिक विधि है।

प्रयोगशाला में शुद्ध कॉस्टिक सोडा तैयार करना—स्रवित जल को २० मिनट उबाल कर इसकी कार्बन द्विऑक्साइड अलग कर दो। जल को एर्लेनमायर (Erlenmeyer) फ़्लास्क में टंढा करो। इस फ़्लास्क के प्रवेश द्वार-पर सोडा-चूना भरी नली लगा दो जिससे पानी में कार्बन द्विऑक्साइड घुल पावे। पानी पर ईथर की ३-४ cm. मोटी तह तैरा दो। अब स्वच्छ सोडियम के छोटे छोटे मटर बराबर टुकड़े पानी में डालो। सोडियम नीचे डूबता तो है, पर ईथर की तह में ही रह जाता है, और ईथर में जो पानी घुला होता है उससे प्रतिक्रिया करके सोडियम हाइड्रौक्साइड देता है।

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

इस विधि में आग लगने की तब तक आशंका नहीं है जब तक ईथर की मोटी तह पानी पर रहे। दुर्घटना तो तभी होती है जब सोडियम पानी और हवा दोनों के संसर्ग में एकदम आवे। जब यथेष्ट सोडियम पानी में घुल जावे तो ईथर को पिपेट से अलग कर दो। विलयन को फिर उबालो, इससे शेष ईथर भी उड़ जायगा। इस प्रकार तैयार कॉस्टिक सोडा के विलयन में सोडियम कार्बोनेट नहीं होता।

सोडियम कार्बोनेट और चूना से कॉस्टिक सोडा बनाना—सोडियम कार्बोनेट या सोडा-राख पहले तो लीब्लांक विधि से ली जाती थी, अब

सौलवे (Solway) विधि से। चूने के पत्थर को आग में तपाकर चूना (CaO) तैयार किया जाता है, और फिर चूने को पानी में बुझाया जाता है। बुझे हुए चूने को पानी के साथ मिला कर दूध ऐसा कर लेते हैं (२५० भाग पानी में १ भाग चूना विलेय है)। अब इसमें सोडा-राख की उचित मात्रा मिला दी जाती है। रासायनिक प्रतिक्रिया की सुविधा के लिए मिश्रण में तप्त भाप प्रवाहित की जाती है, जिससे प्रतिक्रिया में ६१% सफलता प्राप्त होती है—

$$Na_2CO_3 + Ca\ (OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$$

प्रतिक्रिया में जो कैलसियम कार्बोनेट बनता है वह सर्वथा अविलेय है। इसे छान कर पृथक् कर देते हैं।

छने हुए द्रव को, जो वस्तुतः दाहक द्रव होता है केस्टनर ऊष्मकों (Kestner evaporators) में ५० प्रतिशत सान्द्रता तक उड़ाते हैं। फिर इस विलयन को लोहे के कड़ाहों में गरम करके सुखा लेते हैं। सूखे कास्टिक सोडा की चाहें पेन्सिल सी छड़ें (शलाकायें) बना लेते हैं, या ड्रमों में इसके ढोके ही भर दिए जाते हैं।

केस्टनर ऊष्मक—इसमें नलियों की एक शृंखला होती है जिसके बाहर के खोल में भाप प्रवाहित होती रहती है। नलियों में द्रव नीचे की ओर से घूमता है, दाब कम रक्खा जाता है, और फेन अलग करने के लिए एक पंखदार योजना होती है। भाप की गरमी से विलयन का पानी उड़ जाता है, और शुष्क कॉस्टिक सोडा रह जाता है।

विद्युत् विच्छेदन द्वारा कास्टिक सोडा तैयार करना—यह विधि अति आधुनिक है, और अधिकांश कास्टिक सोडा अब इसी विधि से तैयार किया जाता है। यह स्पष्ट है कि जब सोडियम क्लोराइड के विलयन का विद्युत् विच्छेदन किया जायगा तो कैथोड (ऋण द्वार) पर सोडियम धातु और ऐनोड (धन द्वार) पर क्लोरीन निकलेगा। यह सोडियम धातु पानी के संपर्क में आते ही कास्टिक सोडा और हाइड्रोजन देगी। कास्टिक सोडा पानी में घुल जायगा। इस विधि में विशेष कठिनाई इस बात की है कि पानी में घुले नमक को कास्टिक सोडा से कैसे पृथक् कर लिया जाय।

आज कल विद्युत् विच्छेदन के लिए दो प्रकार की सेलों (विद्युत् घट)

का प्रयोग होता है। एक तो वे जिनमें ऋण और धनद्वार छिद्रमय आवरण से (porous diaphragm) अलग अलग किए होते हैं। और दूसरी वे सेलें जिनमें ऋण द्वार कैथोड या पारे का होता है।

(१) छिद्रमय आवरण वाली सेलें—इनमें नेलसन सेल (Nelson cell) सबसे मुख्य है, जिसके कुछ सुधरे रूप भी प्रचलित हैं।

इसमें भीतर की ओर एक चूल्हाकार—U—सेल होती है जिसकी दीवारें छिद्रमय एसबेस्टस की होती हैं। इसमें ग्रेफाइट का एक ऐनोड या धन द्वार होता है जिसे बिजली की मुख्य लाइन से संयुक्त कर देते हैं। छिद्रमय एसबेस्टस आवरण का संयोग सीधे ही छिद्रमय इस्पात के कैथोड या ऋण द्वार से होता है। इसे बिजली के ऋण द्वार से संयुक्त कर देते हैं। नमक के विलयन को सेल में रखते हैं, और ऐसा स्वयं-योजित विधान होता है कि विलयन सदा एक तल तक ही रहे। विलयन धीरे धीरे एसबेस्टस आवरण में होकर टपकता रहता है, और इसी समय इसका विद्युत् विच्छेदन हो जाता है—

चित्र ५२—नेलसनसेल

$$\uparrow H_2 + NaOH \leftarrow Na \leftarrow Na^+ \leftarrow NaCl \rightarrow Cl^- \rightarrow \dot{Cl} \rightarrow Cl_2 \uparrow$$

H_2O + ऋ —ऋ

ऋण द्वार (कैथोड) धन द्वार (ऐनोड)

ऐनोड पर क्लोरीन गैस निकलती है जो सेल से बाहर चली जाती है। कास्टिक सोडा का विलयन छिद्रमय इस्पात के ऋण द्वार में से रिस कर नीचे बाहर के खोल में बह आता है। इस बाहर के खोल में बराबर भाप बहती रहती है, जिससे द्रव बराबर गरम रहता है। इस गरमी से कास्टिक सोडा कैथोड से बाहर रिस कर आने में सरलता होती है।

इस प्रकार कास्टिक सोडा का जो विलयन मिला, उसे उंडा कर ठोस कास्टिक सोडा प्राप्त कर लिया जाता है।

पारे के कैथोड वाली सेलें—इन सेलों द्वारा अतिशुद्ध पारा तैयार होता है। पर इनमें छिद्रमय आवरण वाली सेलों की अपेक्षा बिजली का खर्चा अधिक पड़ता है। इनमें पारे का खर्चा भी अधिक है। जिस कारखाने में ६००० अश्वबल की शक्ति का उपयोग किया जाता है उसमें ७२ टन पारा चाहिए। यह ठीक है कि यह सब पारा खर्च नहीं हो जाता, फिर भी मूल खर्चा तो अधिक बैठता है।

आधुनिक प्रणाली की इन सेलों में कार्बन का ऐनोड (धनद्वार) होता है और सेल के धरातल पर जो पारा बराबर बहता रहता है वह कैथोड (ऋणद्वार) का काम करता है। विद्युत् विच्छेदन द्वारा कार्बन एनोडों पर क्लोरीन पैदा होता है और पारे के कैथोड पर सोडियम आता है। यह सोडियम वहीं पारे में घुल जाता है। पारे और सोडियम का यह एमलगम बह कर एक तसले में आता है जिसमें पानी प्रवाहित होता रहता है। इस स्थल पर सोडियम और पानी में प्रतिक्रिया होती है और इस प्रकार कास्टिक सोडा तैयार हो जाता है। सोडियम निकल जाने पर जो पारा मुक्त हो जाता है, उसका कैथोड पर फिर उपयोग किया जाता है। कास्टिक सोडा का विलयन सुखा कर क्षार को शलाकाओं (sticks) में परिणत कर लेते हैं।

सोडियम हाइड्रौक्साइड के गुण—यह श्वेत ठोस पदार्थ है जो शलाकाओं, ढोकों, बुन्दियों, या चूर्ण के रूप में बेचा जाता है। इसके हलके विलयनों में साबुन का सा स्वाद और क्षार का सा चिकनाहट वाला स्पर्श होता है। इसके सान्द्र या गाढ़े विलयनों में दाहक गुण होते हैं। इसमें त्वचा भी घुलने लगती है। यदि कोई इसे पी जाय तो उसके गले की और पेट की श्लेष्मा आहत हो जाती है। अतः पिपेट से खींचते समय सावधानी रखनी आवश्यक है। अनेक प्रकार के कार्बनिक पदार्थ इसमें घुल जाते हैं, इसी लिए इसका नाम "कास्टिक" पड़ा था।

सोडियम हाइड्रौक्साइड ३१८° पर पिघल कर स्वच्छ द्रव देता है। इसमें जल-ग्राहकता के प्रबल गुण हैं। हवा में खुले रह जाने पर इसमें प्रस्वेद होने लगता है। यह हवा से कार्बन द्विऑक्साइड शोषित करके कार्बोनेट में भी परिणत हो जाता है।

कास्टिक सोडा की पानी में विलेयता बहुत अधिक है और घुलने पर गरमी भी बहुत पैदा होती है। ०° पर १०० ग्राम पानी में ४२ ग्राम, और ११०° पर ३६५ ग्राम घुलता है। यह जल के साथ बहुत से हाइड्रेट बनाता है, जिनमें से १२°—६२° पर बनने वाला $NaOH.H_2O$ हाइड्रेट ही स्थायी है।

कास्टिक सोडा एलकोहल में बहुत कम घुलता है। इस बात में यह कास्टिक पोटाश से भिन्न है जिसकी एलकोहल में विलेयता अधिक है।

कास्टिक सोडा से होने वाली प्रतिक्रियाओं का यथा-स्थान उल्लेख किया जायगा। क्षारीय धातुओं को छोड़ कर शेष सब धातुओं के लवणों से यह हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त कर देता है। कुछ ये अवक्षेप कास्टिक सोडा के आधिक्य में फिर घुल जाते हैं। तत्त्वों के साथ इसकी जो प्रतिक्रिया होती है उसके सम्बन्ध में यह ध्यान रखना चाहिए कि दोनों मिल कर उस तत्त्व के **ऑक्सि-ऐसिड का सोडियम लवण बनाते** हैं और हाइड्रोजन निकलता है। यदि उस तत्त्व का कोई हाइड्राइड भी बनता हो, तो वह हाइड्राइड या उसी हाइड्राइड और कास्टिक सोडा की प्रतिक्रिया से कोई लवण भी बन जाता है। नीचे के उदाहरणों से यह स्पष्ट हो जायगा।

$$2NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$
$$2NaOH + 2Al + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2$$
$$2NaOH + Zn = Na_2ZnO_2 + H_2$$
$$3NaOH + 4P + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3$$
$$6NaOH + 12S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_5 + 3H_2O$$
$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O$$
$$6NaOH + 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$
$$2NaOH + Br_2 = NaBr + NaOBr + H_2O$$

सोडा या सोडियम कार्बोनेट

भारतवर्ष में रेह या सज्जी मिट्टी बड़ी प्रसिद्ध है। बुल्ढाना ज़िले की लोनर झील में भी सोडियम कार्बोनेट अच्छी मात्रा में होता है। इसमें सोडियम सलफेट भी थोड़ी सी मात्रा में मिला रहता है, और यह मिश्रण खारी या खार (क्षार) के नाम से प्रसिद्ध है। सज्जी मिट्टी का उपयोग कपड़े धोने और साबुन बनाने के काम में होता है। नरम चमड़ा तैयार करने में भी यह काम आती है। चम्पारन, मुज़फ्फरपुर, सारन, बनारस, आज़मगढ़,

जौनपुर और गाज़ीपुर में यह काफी होती है। कानपुर, हाथरस, मथुरा और शाहजहांपुर में भी पायी जाती है। कानपुर के एक नमूने में २७.०२% Na_2CO_3, ४·२८% $NaHCO_3$ और ३३·६३% Na_2SO_4 था। संयुक्त प्रान्त के नोना लगे प्रान्तों से ८,३२१,००० टन अशुद्ध सज्जी प्राप्त हुई।

१८ वीं शताब्दी के अन्त तक हमारे देश में लकड़ी को जलाकर जो राख बचती थी, उससे क्षार का काम लिया जाता रहा। यह यवक्षार या जौखार कहलाती थी। यह पोटाश कार्बोनेट थी। समुद्र के किनारे के नरकुलों को जलाने से सोडियम कार्बोनेट वाली राख मिलती है। प्राकृतिक लोना या त्रोना (trona) सोडियम कार्बोनेट और बाइकार्बोनेट का मिश्रण ($Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O$) है।

सोडियम कार्बोनेट के व्यवसाय की आजकल चार विधियाँ हैं—(१) प्राकृतिक सोडा से शुद्ध सोडा प्राप्त करना; (२) लीब्लांक विधि जो अब लगभग छोड़ी जा चुकी है; (३) अमोनिया सोडा या सौलवे विधि; और (४) विद्युत् विच्छेदन से प्राप्त कास्टिक सोडा द्वारा।

प्राकृतिक सोडा—मागधी (Magadi) में लगभग २००० लाख टन सोडा का एक भंडार है। इसे आग में जला कर निर्जल सोडियम कार्बोनेट बनाते हैं। इसके ढोने का खर्चा बहुत है, वैसे यह सोडा का सबसे सस्ता भंडार है।

लीब्लांक विधि—सन् १७७५ में फ्रैंञ्च रॉयल एकेडेमी ने एक पारितोषिक साधारण नमक को सोडा में परिणत करने के लिए घोषित किया। यह पारितोषिक निकोलस लीब्लांक (Nicholas Leblanc) को १७९० में प्राप्त हुआ। ड्यूक आव् आर्लीयन्स की आर्थिक सहायता से सेंट डेनिस स्थान पर सोडा बनाने का एक कारखाना खोला गया। बाद को फ्रैंच नेशनल कन्वेन्शन ने लीब्लांक का यह पेटेण्ट जब्त कर लिया। बेचारा लीब्लांक बहुत गरीब हो गया, अन्त में आत्महत्या करके उसने अपने दुःखी जीवन का अन्त किया।

लीब्लांक की विधि से सोडा तैयार करने के लिए नमक, कोयला और सलफ़्यूरिक ऐसिड इन तीन चीजों की आवश्यकता पड़ती है। इस विधि के दो अंग हैं—

पहला अंग—पहली बात तो यह है कि नमक अर्थात् सोडियम क्लोराइड सलफ़्यूरिक ऐसिड द्वारा सोडियम हाइड्रोजन सलफेट में परिणत किया जाय।

यह हाइड्रोजन सलफेट यदि नमक के साथ रक्ततप्त किया जाय तो सामान्य सोडियम सलफेट बन जायगा। प्रतिक्रियाओं से जो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनता है, वह पानी में घोल कर अलग बेचा जा सकता है—

चित्र ५३—लीब्लांक विधि का पहला अंग

क—भट्टी और कड़ाह जिसमें नमक और सलफ्यूरिक ऐसिड गरम करते हैं

च—स्तम्भ में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड।

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

[हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड क्योंकि नमक से इस प्रकार बनाया जाता है, इसीलिए इसे नमक का तेजाब कहते हैं। इसका उपयोग क्लोरीन और ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण) बनाने में किया जाता है।]

इस विधि द्वारा प्राप्त सोडियम सलफेट को "साल्टकेक" (salt cake) या "लवण रोटिका" कहते हैं।

दूसरा अंग—पहले अंग में प्राप्त साल्टकेक या लवण रोटिका को फिर पीसा जाता है, और इसमें उतनी ही खड़िया और आधा भाग कोयला और कोक मिलाया जाता है, और फिर इस मिश्रण को भ्रामक मिट्टी (rotatory furnace) में गलाते हैं। इस प्रतिक्रिया में सलफेट अपचित होकर सलफाइड बन जाता है। यह सलफाइड खड़िया से प्रतिकृत होकर सोडियम कार्बोनेट और कैलसियम सलफाइड देता है।

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

अथवा

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 4C = Na_2CO_3 + CaS + 4CO$$

साल्टकेक खड़िया कोक

इस प्रकार जो मिश्रण प्राप्त होता है, उसे पानी से प्रभावित करते हैं। ऐसा करने पर सोडियम कार्बोनेट तो पानी में घुल जाता है और कैलसियम सलफाइड कीचड़ के रूप में बच जाता है। विलयन में से सोडियम कार्बोनेट का मणिभीकरण कर लेते हैं।

एक समय था कि कैलसियम सलफाइड का कीचड़ कारखानों के लिये वैसी ही जटिल समस्या था जैसे कि चीनी के कारखानों के लिए चोटा था। यह हम आगे बतावेंगे कि चान्स (Chance) नामक व्यक्ति ने इस कीचड़ से गंधक कैसे निकाला।

चान्स की विधि द्वारा क्षारीय कारखानों के कीचड़ से गन्धक प्राप्त करना—यह ऊपर कहा जा चुका है कि लीब्लांक विधि में कैलसियम सल-

फाइड के रूप में गंधक कीचड़ में फिंक जाता था। चान्स की विधि में इस कीचड़ को लोहे के बेलनाकार पात्रों में रख कर चूने की भट्ठियों में से निकले कार्बन द्विऑक्साइड को उसमें प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर निम्न प्रतिक्रियायें होती हैं—

$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$$
$$CaS + H_2S = Ca\ (HS)_2$$
$$Ca\ (HS)_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + 2H_2S$$

इस प्रकार कीचड़ का समस्त गंधक हाइड्रोजन सलफाइड गैस बनकर बाहर निकलता है। इस गैस में हवा की यथोचित मात्रा मिलाई जाती है और फिर क्लौस (Claus.) भट्टी में जिसमें फेरिक ऑक्साइड होता है इस मिश्रण को प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर हाइड्रोजन सलफाइड उपचित होकर गंधक बन जाता है। फेरिक ऑक्साइड इस प्रतिक्रिया में उत्प्रेरक का काम करता है—

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

क्लौस भट्टी को आरम्भ में तो गरम करना पड़ता है, पर बाद को प्रतिक्रिया में स्वयं इतनी गरमी निकलती है कि भट्टी बराबर गरम रहती है। इस विधि से प्राप्त गन्धक बहुत शुद्ध होता है, और गंधक के यौगिक तैयार करने में काम आता है।

आज कल जब से सौलवे विधि का प्रचार बढ़ गया है लीब्लांक विधि से सोडियम कार्बोनेट नहीं बनाया जाता। लीब्लांक विधि का केवल पहला अंग काम करता है—अर्थात् इससे सोडियम सलफेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड तैयार करते हैं। **सोडियम सलफेट** के शुद्ध मणिभ $Na_2SO_4, 10H_2O$, **ग्लौबर लवण** (Glauber's Salt) कहलाते हैं, इसका उपयोग काँच, रंगसाजी और ओषधियों में बहुत होता है।

सोडा बनाने की अमोनिया-सोडा अर्थात् सौलवे विधि—साधारण नमक से इस विधि द्वारा भी सोडा बनाया जाता है। इस विधि में साधारण नमक, चूने का पत्थर जिससे चूना और कार्बन द्विऑक्साइड मिलता है, और अमोनिया (जो कोल गैस के कारखानों से मिलती थी), इन तीन चीज़ों का विशेष उपयोग होता है। रासायनिक प्रतिक्रिया बड़ी सरल है। नमक के सान्द्र विलयन को पहले अमोनिया से और फिर कार्बन द्विऑक्साइड से बारी बारी से संयुक्त करते रहते हैं।

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4Cl + NaHCO_3$$

वस्तुतः अमोनिया की क्षारता के आधार पर ही कार्बोनेट आव् सोडा में क्षारता आती है। इस प्रतिक्रिया में सोडियम बाइकार्बोनेट, जो कम विलेय है अवक्षिप्त हो जाता है, और अमोनियम क्लोराइड विलयन में रहता है।

अमोनियम क्लोराइड को चूने के पत्थर से निकले चूने के साथ प्रतिकृत करके अमोनिया फिर प्राप्त कर लेते हैं—

$$2NH_4Cl + CaO = 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

इस अमोनिया का फिर सोडियम बाइकार्बोनेट बनाने में उपयोग होता है। यह क्रम बराबर चलता रहता है।

सोडियम बाइकार्बोनेट के अवक्षेप को छान कर सुखा लेते हैं। अब इसे यदि भट्टी में गरम किया जाय तो यह सोडियम कार्बोनेट में परिणत हो जाता है—

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

प्रतिक्रिया में निकले कार्बन द्विऑक्साइड का फिर उपयोग कर लेते हैं। इस प्रकार सौलवे (Salvay) विधि में भी प्रतिक्रियाओं का चक्र निरन्तर चलता रहता है।

वस्तुतः यदि देखा जाय, तो स्पष्ट है कि चूने के पत्थर से निकले चूने की क्षारता के आधार पर अमोनिया की क्षारता प्राप्त होती है, और इसकी क्षारता ही सोडियम बाइकार्बोनेट और फिर कार्बोनेट को क्षारता देती है।

चित्र ५४—कार्बोनेटकारक स्तम्भ

सौलवे विधि का चित्रण

सौलवे के विधि वस्तुतः ६ भागों में पूरी होती है—

(१) चूने के पत्थर को भट्टी में गरम करके चूना और कार्बन द्विऑक्साइड बनाते हैं—

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

(२) संतृप्तीकरण के हौज में ३० प्रतिशत नमक का विलयन लिया जाता है। अमोनिया के एक भभके से अमोनिया नीचे से ऊपर को शोषण स्तम्भ में उठती है, और नमक का विलयन ऊपर से नीचे को गिरता है। स्तम्भ के बीच में छेददार खाने होते हैं। पुनरोत्पादक यंत्रों से आयी हुई अमोनिया में थोड़ा कार्बन द्विऑक्साइड भी होता है। यदि नमक के विलयन में कैलशियम या मेगनीशियम लवणों की अशुद्धियाँ हों तो वे अवक्षिप्त हो जाती हैं—

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$
$$MgCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = MgCO_3 + 2NH_4Cl$$

साफ द्रव ही कार्बोनेटकारक स्तम्भ में पहुँचता है।

(३) **कार्बोनेटीकरण**—यह कार्बोनेटकारक स्तम्भ में होता है (चित्र ५४)। यह स्तम्भ ६ फुट व्यास का और ७०-८० फुट ऊँचाई का होता है। इसमें बहुत से आवरण होते हैं। प्रत्येक आवरण लोहे के प्लेट का होता है जिसके बीच में छेद होता है और छेद के ऊपर छेददार एक गोल मुड़ा प्लेट और ढका होता है। स्तम्भ में नीचे से ऊपर को कार्बन द्विऑक्साइड गैस चढ़ती है। अमोनियक नमक का विलयन ऊपर से नीचे को गिरता है। यहाँ निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$\left.\begin{array}{l} 2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3 \\ (NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3 \end{array}\right\}$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl$$

सोडियम क्लोराइड इस प्रकार सोडियम बाइकार्बोनेट में परिणत हो जाता है, जो कम विलेय होने के कारण अवक्षिप्त हो जाता है।

(४) **रोटेरी फिल्टर में पृथक् करना**—गाढ़े दूध के समान द्रव को घूमते हुए शून्य-फिल्टरों (छन्नों) में भेजा जाता है। सोडियम बाइकार्बोनेट तो कपड़े के छन्नों (फिल्टरों) पर रह जाता है जिन्हें चाकू के फलों से अलग कर लेते हैं। शेष द्रव में अमोनियम क्लोराइड होता है। इसे अमोनिया-पुनरुत्पादक स्तम्भ में भेज देते हैं।

(५) सोडियम बाइकार्बोनेट को आग से तपा कर कार्बोनेट में परिणत करते हैं। यह काम विशेष बेलनाकार पात्रों में होता है।

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

(६) पहले भाग में उत्पन्न चूने (CaO) के साथ अमोनियम क्लोराइड के विलयन को मिलाते हैं। इस प्रकार अमोनिया का विलयन मिलता है। इसे एक स्तम्भ में (जो कार्बोनेटकारक स्तम्भ का सा ही होता है) ऊपर से नीचे को टपकाते हैं। नीचे से ऊपर को तप्त भाप प्रवाहित की जाती है। इसकी गरमी से अमोनिया गैस वाष्प बन कर विलयन से बाहर निकल आती है। इसका उपयोग अमोनिया शोषकों में फिर किया जाता है—

$$2NH_4Cl + CaO + H_2O = CaCl_2 + 2NH_4OH$$

NH_4OH (विलयन) $+ H_2O$ (भाप) $= NH_3$(भाप) $+ H_2O$ (पानी)

विद्युत् विच्छेदन से प्राप्त कास्टिक सोडा से सोडा बनाना—यह कहा जा चुका है कि सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से कास्टिक सोडा बनता है। आजकल बहुधा इस कास्टिक सोडा में कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करके सोडियम बाइकार्बोनेट बना लेते हैं—

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

सोडियम कार्बोनेट के गुण—सोडियम कार्बोनेट या तो निर्जल रूप में या एक-हाइड्रेट या दश-हाइड्रेट के रूप में पाया जाता है। इसके दो सप्तहाइड्रेट भी होते हैं, जिनमें से एक अस्थायी है और दूसरा केवल ३०° और ३७·५° के बीच में स्थायी है। निर्जल कार्बोनेट श्वेत ठोस पदार्थ है जो रक्तताप पर (८५०° के निकट) पिघलता है। पानी डालने से यह गरम हो उठता है और एक-हाइड्रेट बनता है। यदि ३२·०° के नीचे के तापक्रम पर सामान्य रीति से इसका मणिभीकरण किया जाय तो दशहाइड्रेट, Na_2CO_3 $10H_2O$, के मणिभ प्राप्त होते हैं जिन्हें सोडा मणिभ या धोने का सोडा कहते हैं। ये मणिभ बड़े बड़े और पारदर्शक होते हैं। यह लवण पुष्पण प्रदर्शित करता है, हवा में रख छोड़ने पर इसका पानी सूखने लगता है और यह एक-हाइड्रेट, $Na_2CO_3.H_2O$ में परिणत हो जाता है। बहुत देर हवा में खुला पड़ा रहे तो कुछ बाइकार्बोनेट भी बन जाता है। यदि दश-हाइड्रेट को गरम किया जाय तो यह ३५° पर पिघलता है, और अधिक गरम करने पर एक-हाइड्रेट में बदल जाता है।

सप्त हाइड्रेट, $Na_2CO_3. 7H_2O$—इसे बनाने की विधि इस प्रकार है—४० भाग दश-हाइड्रेट और ८-१० भाग पानी मिलकर कुप्पी में उबालो जब तक कि सब न घुल जाय, और एक-हाइड्रेट का जमना बन्द न हो जाय। कुप्पी में से काँच की दो नलियाँ लगा हुआ कार्क कसो। लवण के ऊपर एलकोहल डालो। जैसे जैसे एलकोहल लवण में घुसेगा, आयताकार मणिभ जमने लगेंगे जो सप्तहाइड्रेट के हैं। ये मणिभ ३०°-६७·५° तापक्रम की सीमा में ही स्थायी हैं।

सोडियम कार्बोनेट के क्षारीय गुणों का रसायन शास्त्र में बहुत उपयोग होता है। यथा स्थान उनका उल्लेख होगा।

सोडियम बाइकार्बोनेट, $NaHCO_3$—यह कहा जा चुका है कि सौल्वे विधि द्वारा पहले बाइकार्बोनेट ही बनता है। पर लगभग यह सभी

कार्बोनेट में परिणत कर लिया जाता है। सोडियम कार्बोनेट के नम मणिभ पर या उसके सान्द्र विलयन में यदि कार्बन द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय तो बाइकार्बोनेट का अवक्षेप आवेगा क्योंकि यह कार्बोनेट की अपेक्षा बहुत कम विलेय है—

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

इसे ठंढे पानी से धोया जा सकता है, और फिर सुखा लिया जाता है। इसके मणिभ श्वेत रंग के होते हैं, जिनका स्वाद मज़ेदार होता है, इसलिए खाने के काम आता है। १०० ग्राम पानी में १०° पर यह ८·२ ग्राम विलेय है। १००° तक गरम करने पर यह विभाजित होने लगता है, और पूर्णतः कार्बोनेट में परिणत किया जा सकता है।

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

शुद्ध सोडियम बाइकार्बोनेट का विलयन फीनोलथैलीन के साथ लाल रंग नहीं देता (कार्बोनेट का विलयन लाल रंग देता है)। पर मेथिल ऑरेंज के प्रति इसकी थोड़ी सी क्षारता है। यह विचित्र बात है कि यह क्षारता लिए हुए एक ऐसिड लवण है। पानी में बाइकार्बोनेट आयन का उदविच्छेदन कुछ अंश तक इस प्रकार होता है।

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3$$

यदि इसके विलयन को उबाला जाय तो इसीलिये कार्बन द्विऑक्साइड के बुदबुदे निकलने लगते हैं—

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$$

बहुत देर तक उबालने पर बाइकार्बोनेट का विलयन लगभग पूर्णतः कार्बोनेट के विलयन में परिणत हो जाता है। (फीनोलथैलीन डाल कर इस की जाँच की जा सकती है)।

सोडियम सेसक्वि-कार्बोनेट, $Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O$.—

यह कार्बोनेट और बाइकार्बोनेट का समाणु मिश्रण है। यदि दोनों की समाणु मात्रा मिला कर गरम पानी में घोल कर ३५° तक ठंढी की जाय तो सोडियम सेसक्वि-कार्बोनेट (एकार्ध कार्बोनेट) के एकानत मणिभ प्राप्त होते हैं। प्रकृति में जो ट्रोना मिलता है वह यही है। इन रवों में न प्रस्वेदन होता है और न पुष्पण। बृटिश ईस्ट एफरीका के मागधी स्थानों में इनका अच्छा भंडार है।

सोडियम सायनाइड, $NaCN$—(१) सोडियम सायनाइड हाइड्रोसायनिक ऐसिड को कास्टिक सोडा में शिथिल करके बनाया जा सकता है। कोल गैस में बहुधा यह हाइड्रोसायनिक ऐसिड होता है, और इसमें अमोनिया भी होती है। दोनों के मिश्रण को बहुधा ताँबे के लवणों के विलयन में सोखा जाता है। ऐसा करने पर अमोनियम क्यूप्रोसायनाइड बनता है—

$$CuSO_4+2NH_3+4HCN=(NH_4)_2Cu(CN)_3+H_2SO_4+CN$$

इस संकीर्ण लवण को यदि हलके सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा प्रतिकृत किया जाय तो हाइड्रोसायनिक ऐसिड फिर निकलेगा जिसे कास्टिक सोडा के विलयन से सोखा जा सकता है—

$$(NH_4)_2Cu(CN)_3+H_2SO_4=(NH_4)_2SO_4+2HCN+CuCN$$
$$NaOH+HCN=NaCN+H_2O$$

क्यूप्रस सायनाइड, $CuCN$, अविलेय पदार्थ है। इसे छान कर फिर हाइड्रोसायनिक ऐसिड के शोषण में काम ला सकते हैं।

$$2NH_3+2HCN+CuCN=(NH_4)_2Cu(CN)_3$$

(२) सोडियम फेरोसायनाइड को अकेले अथवा सोडियम के साथ गरम करके भी सोडियम सायनाइड बना सकते हैं—

$$Na_4Fe(CN)_6=4NaCN+FeC_2+N_2$$
$$N_4Fe(CN)_6+2Na=6NaCN+Fe$$

(३) आजकल अधिकांश सोडियम सायनाइड सोडामाइड, $NaNH_2$, को कार्बन के साथ तपाकर बनाते हैं। सोडामाइड बनाने के लिए सोडियम धातु को गलाते हैं और ३००°-४००° तापक्रम पर अमोनिया के संसर्ग में लाते हैं—

$$2Na+2NH_3=2NaNH_2+H_2$$

इस सोडामाइड को फिर रक्त-तप्त कोयले पर छोड़ते हैं—

$$2NaNH_2+C=Na_2CN_2+2H_2$$

प्रतिक्रिया में पहले तो **सोडियम सायनेमाइड,** Na_2CN_2, बनता है, यह बाद में कुछ और कार्बन से प्रतिकृत होकर सोडियम सायनाइड देता है—

$$Na_2CN_2+C=2NaCN$$

(४) थोड़ा सा मामूली सोडियम सायनाइड कैलसियम सायनेमाइड (अर्थात् नाइट्रोलिम) को नमक या सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाकर भी बनाते हैं—

$$CaCN_2 + C + 2NaCl = 2NaCN + CaCl_2$$

सोडियम सायनाइड श्वेत पदार्थ है और परम विषैला है। पानी में इसका विलयन थोड़ा सा उदविच्छेदित हो जाता है जिससे विलयन में हाइड्रोसायनिक ऐसिड की गन्ध आती रहती है—

$$NaCN + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HCN$$

इसका उपयोग सोने की धातु-प्रक्रिया में बहुत होता है।

सोडामाइड, $NaNH_2$—इसका उल्लेख ऊपर आ चुका है। गेलूसाक (Gay Lussac) और थेनार्ड (Thenard) ने शुष्क अमोनिया और सोडियम के ३००° पर संघर्ष से इसे तैयार किया था—

$$2Na + 2NH_5 = 2NaNH_2 + H_2$$

शुद्ध सोडामाइड तो श्वेत मोम ऐसा होता है, पर मामूली पदार्थ में कुछ हरा सा रंग होता है। यह गरम करने पर २१०° पर पिघलता है। पानी के संसर्ग से कास्टिक सोडा और अमोनिया देता है—

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$

कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में गरम किये जाने पर सायनेमाइड और कार्बोनेट देता है—

$$2NaNH_2 + 2CO_2 = H_2O + CN: NH_2 + Na_2CO_3$$

नाइट्रस ऑक्साइड के प्रवाह में गरम होने पर सोडियम ऐज़ाइड देता है—

$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$$

सोडियम नाइट्राइड, Na_3N—लीथियम नाइट्राइड के समान नहीं पाया जाता।

सोडियम नाइट्राइट $NaNO_2$.—(१) यह अधिकतर सोडियम नाइट्रेट को कार्बन और चूने के साथ गरम करके बनाया जाता है।

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

$$2NaNO_3 + C + Ca(OH)_2 = 2NaNO_2 + CaCO_3 + H_2O.$$

चूने के प्रयोग से कार्बन द्विऑक्साइड जैसे ही बनती है वैसे ही सोखती जाती है।

(२) कोयले और चूने के स्थान में सीसा या लोहे से भी सोडियम नाइट्रेट का अपचयन किया जासकता है—

$$2NaNO_3 + Pb = PbO + NaNO_2$$

ढलवाँ लोहे के कड़ाहों में सीसा और शोरे को ४००° तक गरम करते हैं। गलित पदार्थ को फिर पानी द्वारा खलभलाया जाता है। लेड ऑक्साइड का कीचड़ नीचे बैठ जाता है। विलयन को छान लेते हैं, और उड़ा कर सुखा लेते हैं। इस विधि में केवल यह अवगुण है कि सीसा का विष कुछ अंश तक नाइट्राइट से मिल जाता है।

(३) सोडियम नाइट्रेट और कास्टिक सोडा के मिश्रण को गलाते हैं और फिर इसमें पिसा हुआ गन्धक थोड़ा थोड़ा करके डालते हैं। विस्फोट के साथ प्रतिक्रिया आरंभ होती है—

$$3NaNO_3 + 2NaOH + S = 3NaNO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

प्रतिक्रिया समाप्त होने के अनन्तर गलित पदार्थ को पानी द्वारा खलभला कर विलयन को अलग कर लेते हैं। इसे सुखाकर सोडियम नाइट्राइट के रवे प्राप्त कर लिये जाते हैं।

(४) आधुनिक विधि में वायुमंडल के नाइट्रोजन अथवा अमोनिया का विद्युत् उपचयन किया जाता है। विद्युत् चिनगारियों की उपस्थिति में ये दोनों पदार्थ ऑक्सीजन से संयुक्त हो जाते हैं, और नाइट्रोजन के ऑक्साइड बनते हैं—

(क) $N_2 + O_2 = 2NO$ (विद्युत् चाप में, ३५००° पर)
$2NO + O_2 = 2NO_2$ (६००° के नीचे)

(ख) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ (प्लैटिनम उत्प्रेरक, ६००° पर)
$2NO + O_2 = 2NO_2$ (६००° के नीचे)

नाइट्रिक ऑक्साइड और नाइट्रोजन परौक्साइड को कास्टिक सोडा के विलयन में सोख लेने पर सोडियम नाइट्राइट बन जाता है।

$$NO_2 + NO + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O.$$

शुद्ध सोडियम नाइट्राइट के सफेद रवे होते हैं, पर बहुधा इनमें हलका पीला रंग भी रहता है। यह पानी में बहुत विलेय है, १५° पर १०० ग्राम पानी ८३.३ ग्राम घुलता है।

सोडियम नाइट्राइट में नाइट्रस ऐसिड के उपचायक (ऑक्सिकारक), अपचायक (अवकारक) दोनों प्रकार के गुण होते हैं। यह पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को नीरंग कर देता है और पोटैसियम द्विक्रोमेट का विलयन भी अपचित करता है। नाइट्राइटों का परमैंगनेट से अनुमापन (litration) किया जा सकता है।

पोटैसियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन से यह आयोडीन मुक्त कर देता है। इससे इसके उपचायक गुण स्पष्ट हैं—

$$2OHNO \rightarrow 2NO + H_2O + O$$
$$2HI + O \rightarrow H_2O + I_2$$

सोडियम नाइट्राइट का उपयोग ऐज़ो रंगों के बनाने में बहुत किया जाता है। यह ऐरोमेटिक ऐमिनों को डायज़ोटाइज़ कर देता है—

$$C_6H_5NH_2 + O : N\ OH + HCl$$
$$= C_6H_6N : NCl + 3H_2O$$

सोडियम नाइट्राइट को अमोनियम लवणों के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन निकलता है—

$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_2 + NaCl$$
$$\rightarrow N_2 + 2H_2O + NaCl$$

यूरिया के साथ भी ऐसी ही प्रतिक्रिया होती है—

$$CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 2OHNO = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

सोडियम नाइट्रेट या चिली का शोरा, $NaNO_3$—दक्षिणी अमेरिका के वर्षारहित चिली प्रदेश में इस शोरे का बहुत बड़ा भंडार है। यह कहना कठिन हैं कि वहाँ यह शोरा कैसे आया (हमारे देश का कलमी शोरा पोटैसियम नाइट्रेट होता है)। सम्भवतः समुद्री नरकुलों के नष्ट भ्रष्ट होने पर यह बना हो। लगभग ७७,००० वर्ग मील के घेरे में यह भंडार है। इसमें ३० से ६० % तक मिट्टी है। ऐसा अनुमान किया जाता है कि यदि दुनिया में

शोरे की खपत इसी प्रकार रही तो २५० वर्षों तक चिली प्रदेश अकेला यह शोरा दे सकता है। ३० लाख टन के लगभग प्रतिवर्ष यहाँ से शोरा भिन्न भिन्न देशों को जाता है। भारत में कलमी शोरे का व्यवहार इसके आगे फीका पड़ गया है। चिली देश की शोरे की भूमि की ऊपरी दृढ़ तह को कोस्ट्रा (Costra) कहते हैं और नीचे की मुलायम तह को कैलीचे (Caliche)। कोस्ट्रा में होकर कैलीचे तक स्थान स्थान पर सूराख कर दिये जाते हैं जिसमें विस्फोटक पदार्थ भर देते हैं। विस्फोट होने पर ऊपर की दृढ़ तह और कैलीचे तह दोनों टूट जाती हैं। कैलीचे के टुकड़ों में ही सोडियम नाइट्रेट अधिक होता है। इसे ऑफिसिना (officina) नामक कारखानों में भेजा जाता है जहाँ ये पीसे जाते हैं और फिर हौज़ों में पानी के साथ ये खलभलाये जाते हैं। इन हौज़ों को भाप से गरम किया जाता है। मिट्टी नीचे बैठ जाती है और साफ विलयन मणिभ जमाने के हौज़ों में भेज दिया जाता है। मणिभ जम जाने पर पृथक् कर लिये जाते हैं; इन्हें धूप में सुखा लिया जाता है।

इसके श्वेत और किञ्चन्मात्र जलग्राही मणिभ होते हैं जो पानी में विलेय हैं, २०° पर १०० ग्राम पानी में ८८ ग्राम और १००° पर १७५·५ ग्राम इसका प्रयोग खाद में विशेष रूप से होता है। यह सोडियम नाइट्राइट, नाइट्रिक ऐसिड और पोटैसियम नाइट्रेट बनाने के भी काम में आता है।

सोडियम फॉसफेट—सोडियम के कई प्रकार के फॉसफेट काम में आते हैं।

सामान्य सोडियम फॉसफेट, $Na_3 PO_4$—द्विसोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट में यदि कास्टिकसोडा की यथोचित मात्रा मिलाई जाय तो यह बनता है। इस प्रकार बना फॉसफेट आर्द्र या सजल अवस्था में होता है—

$$Na_2 HPO_4 + NaOH \rightleftharpoons Na_3PO_4 + H_2O$$

यदि निर्जल बनाना हो तो इसी फॉसफेट को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाना चाहिये—

$$2Na_2HPO_4 + Na_2CO_3 = 2Na_3PO_4 + H_2O + CO_2$$

सोडियम फॉसफेट (सामान्य) के विलयन प्रबल क्षारता प्रकट करते हैं—फीनोलथैलीन से गहरा लाल रंग देते हैं। इसका कारण यह है कि विलयन में ये उदविच्छेदित बहुत होते हैं।

$$PO_4^{---} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{--} + OH^-$$

साधारण **सोडियम फॉसफेट या द्वि सोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट**—$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$—फॉसफोरिक ऐसिड को कास्टिक सोडा द्वारा फीनोलथैलीन की विद्यमानता में ठीक ठीक शिथिल करने पर यह बनता है (बहुत हलका गुलाबी रंग होना चाहिये)।

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

हड्डियों का कैलसियम फॉसफेट भी इसी फॉसफेट की जाति का होता है। इसे यदि सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाया जाय तो द्विसोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट बनेगा—

$$CaHPO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + CaCO_3$$

इसके श्वेत मणिभ १०० ग्राम पानी में १०° पर ३·५ ग्राम, पर १००° पर १०२ ग्राम घुलते हैं। इसके कई हाइड्रेट पाये जाते हैं, जिनमें से द्वादशीहाइड्रेट मुख्य है। इसको यदि गरम किया जाय तो यह सोडियम पायरोफॉसफेट, $Na_4P_2O_7$, देगा।

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

फीनोलथैलीन के प्रति यह अम्ल है ($pH = 4.5$), पर मैथिल ऑरेंज के प्रति क्षारीय। यह दवाओं में हलके रेचक के काम आता है।

सोडियम द्विहाइड्रोजन फॉसफेट, NaH_2PO_4—द्विसोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट और फॉसफोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से यह बनता है। दोनों की यथोचित मात्रायें मिलानी चाहिये—

$$Na_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2NaH_2PO_4$$

इसका विलयन अम्लीय होता है, फीनोलथैलीन और मेथिल ऑरेंज से अम्लीय प्रतीत होगा। इसे यदि सावधानी से गरम किया जाय तो **सोडियम हाइड्रोजन पायरोफॉसफेट** बनेगा—

$$2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

सोडियम पायरोफॉसफेट, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$—जैसा कहा जाचुका है, यह साधारण फॉसफेट को गरम करने से बनता है—काँच के समान इसका फूला बन जाता है—

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

पानी में घोल कर इसका मणिभीकरण करने पर दश-हाइड्रेट वाले मणिभ मिलते हैं।

सोडियम मेटाफॉसफेट, $(NaPO_3)_4$—जब द्विहाइड्रोजन सोडियम फॉसफेट अथवा माइक्रोकास्मिक लवण (सोडियम अमोनियम हाइड्रोजन फॉसफेट) गरम करके गलाया जाता है तो जो फुल्ली बनती है वह षष्ठ-सोडियम मेटाफॉसफेट, $(NaPO_3)_6$, है।

$$NaH_2PO_4 \rightarrow NaPO_3 + H_2O$$

यदि गले द्रव्य को शीघ्र ही ठंढा कर दिया जाय तो जो पदार्थ मिलता है वह पानी में विलेय है। यदि माइक्रोकॉस्मिक लवण को ३३५° तक गरम करें, तो अविलेय चूर्ण प्राप्त होता है। यह भी मेटाफॉसफेट का अनिश्चित गुणित रूप है।

सोडियम आर्सिनेट—फॉसफेटों के समान ही सोडियम कई प्रकार के आर्सिनेट देता है। सामान्य लवण, $Na_3AsO_4.12H_2O$, पानी में २७% विलेय है, द्विसोडियम आर्सिनेट, $Na_2HAsO_4.7H_2O$, पानी में ५५% विलेय है और द्विहाइड्रोजन आर्सिनेट $NaH_2AsO_4.H_2O$ पानी में बहुत ही विलेय है।

आर्सिनेट बनाने के लिये आर्सीनिअस ऑक्साइड से आरंभ करना चाहिये। क्षार के विलयन में यह आर्सिनाइट देगा।

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

आर्सिनाइट को सोडियम नाइट्रेट के साथ गलाया जाय, या इसके विलयन को आयोडीन से प्रतिकृत किया जाय, तो आसीनेट बन जायगा—

$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HI$$

सोडियम सलफाइड, $Na_2S, 9H_2O$—सोडियम सलफाइड व्यापारिक मात्रा में सोडियम सलफेट को कोयले के साथ अपचित (अवकृत) करके बनाया जाता है—

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$$

इस काम के लिये घूमती हुई भट्टियों का प्रयोग होता है। ये भट्टियाँ २५ फुट लंबी और १२३ फुट व्यास की होती हैं और इनमें ६ टन सोडियम सलफेट और ४ टन कोयला भरा जाता है। भट्टी को घुमाया जाता

है। नीचे जो गैसों के जलने से बनी आग धधकती रहती है, उससे भट्टी का मसाला गल जाता है, और कार्बन एकौक्साइड बाहर निकल जाता है, और अधिक गरम करने पर गला हुआ द्रव्य फिर गाढ़ा पड़ जाता है। इसी समय इसे निकाल कर पानी के साथ खलभलाते है। पानी में सोडियम सलफाइट घुल जाता है। विलयन को सुखा कर इसमें से सलफाइट के मणिभ ($Na_2S.9H_2O$) प्राप्त कर लेते हैं। इन मणिभों में ३० प्रतिशत निर्जल सलफाइड होता है। सोडियम सलफाइड का प्रयोग रंग व्यवसाय में और चमड़ों के कारखानों में बाल हटाने के लिए बहुत होता है।

सोडियम हाइड्रोसलफाइड, NaSH.— यदि सोडियम हाइड्रौक्साइड के विलयन को हाइड्रोजन सलफाइड गैस से संतृत किया जाय तो विलयन में सोडियम हाइड्रोसलफाइड बनता है—

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + H_2O$$

$$Na_2S + H_2S = 2NaSH$$

यदि ठोस हाइड्रोसलफाइड बनाना हो तो सोडियम एथौक्साइड पर हाइड्रोजन सलफाइड की प्रतिक्रिया करनी चाहिये—

$$C_2H_5ONa + H_2S = NaSH + C_2H_5OH$$

इस मिश्रण विलयन में यदि ईथर डाल दिया जाय तो हाइड्रोसलफाइड अवक्षिप्त हो जायगा। यह श्वेत जल-ग्राही पदार्थ है। गुणों में यह सोडियम सलफाइड का सा ही है। गरम करने पर यह सोडियम सलफाइड में ही परिणत हो जाता है—

$$2NaHS = Na_2S + H_2S$$

सोडियम के अन्य सलफाइड—सोडियम के कई सलफाइड (लगभग ६) ज्ञात हैं जिनका सूत्र Na_2S_n है (n का मान २ से ५ तक है)। इनमें बहुत से तो पंच-सलफाइड और एक-सलफाइड के मिश्रण हैं।

यदि सोडियम धातु को गन्धक के साथ गलाया जाय तो त्रिसलफाइड बनता है—

$$2Na + 3S = Na_2S_3$$

यदि गन्धक को कास्टिक सोडा के विलयन में उबाला जाय तो हाइगो और पंच-सलफाइड बनेगा—

$$6NaOH + 12S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_5 + 3H_2O$$

सोडियम सलफाइड, NaS, को गन्धक के साथ गलाने पर भी पंच-सलफाइड बनता है। ये सब सलफाइड पीले रंग के होते हैं। हवा में खुले रहने पर सोडियम थायोसलफेट और गन्धक में परिणत हो जाते हैं—

$$2Na_2S_5 + 3O_2 = 2Na_2S_2O_3 + 6S$$

सोडियम हाइड्रोसलफाइट, $Na_2S_2O_4$ —हाइड्रोसलफ्यूरस ऐसिड जिसे हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड भी कहते हैं, और जो $H_2S_2O_4$ है, केवल विलयन में ही पाया जाता है। यह अति प्रबल उपचायक पदार्थ है। इसका सोडियम लवण, $Na_2S_2O_4$ रंग के व्यवसाय और चीनी के कारखानों में इस कारण बहुत प्रयुक्त होता है। इसे बनाने के लिये ९७ प्रतिशत शुद्ध जस्ते का चूर्ण पानी में छितराया जाता है, और गन्धक द्विऑक्साइड गैस इसमें बराबर प्रवाहित की जाती है,—विलयन को बराबर टारते रहते हैं। प्रतिक्रिया का तापक्रम ३०° पर स्थिर रक्खा जाता है। धीरे धीरे मिश्रण विलयन स्वच्छ होने लगता है, और जस्ता हाइड्रोसलफाइट बनकर पानी में घुल जाता है। इस विलयन में यदि सोडियम कार्बोनेट का विलयन डाला जाय तो ज़िंक कार्बोनेट अवक्षिप्त हो जाता है और सोडियम हाइड्रोसलफाइट विलयन में रहता है। छान कर इस विलयन को अलग कर लेते हैं—

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

$$ZnS_2O_4 + Na_2CO_3 = Na_2S_2O_4 + ZnCO_3 \downarrow$$

विलयन को सुखाकर इसमें से सोडियम हाइड्रोसलफाइट के मणिभ, $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$, प्राप्त कर लिये जाते हैं। यदि तापक्रम ५३° तक कर दिया जाय तो इसका पानी निकल जाता है, और निर्जल पदार्थ का महीन चूर्ण प्राप्त होता है जिसे एलकोहल से धोकर शून्य कन्दु (oven) पर सुखाया जा सकता है।

सोडियम हाइड्रोसलफाइट बनाने की दूसरी विधि इस प्रकार है— सोडियम बाइसलफाइट के सान्द्र विलयन को जस्ते के महीन चूरे से अपचित करो, विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड का यथोचित प्रवाह जारी रक्खो —

$$2NaHSO_3 + SO_2 = ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + H_2O$$

मिश्रण विलयन में चूने का पानी (बुझा चूना) छोड़ो, ऐसा करने पर जस्ता ऑक्साइड बन कर अवक्षिप्त हो जायगा।

$$ZnSO_3 + Ca(OH)_2 = ZnO + H_2O + CaSO_3$$

अवक्षेप को छान कर अलग कर लो। विलयन को साधारण नमक से संतृप्त करो। ऐसा करने पर सोडियम हाइड्रोसलफाइट के मणिभ मिल जायँगे।

सोडियम सलफाइट, $Na_2SO_3 . 7H_2O$—यदि गन्धक द्विऑक्साइड गैस को कास्टिक सोडा के विलयन या सोडियम कार्बोनेट के विलयन अथवा निर्जल सोडियम कार्बोनेट में होकर प्रवाहित किया जाय (जब तक कि विलयन शिथिल न हो जाय), तो सोडियम सलफाइट मिलेगा—

$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$$
$$Na_2CO_3 + SO_2 = Na_2SO_3 + CO_2$$

सोडियम सलफाइट के मणिभ एकानताक्ष नीरंग होते हैं जो १०.५° पर १०० ग्राम पानी में २० ग्राम घुलते हैं।

इनमें अम्ल छोड़ने से गन्धक द्विऑक्साइड गैस निकलने लगती है—

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$

ऑक्सिकारक पदार्थों के संसर्ग में आकर ये सलफेट में परिणत हो जाते हैं।

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$

परमैंगनेट के विलयन को सलफाइट का अम्लीय विलयन नीरंग कर देता है—

$$\left.\begin{array}{l} 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O \\ 5Na_2SO_3 + 5O = 5\ Na_2SO_4 \end{array}\right\}$$

सोडियम बाइसलफाइट, $NaHSO_3$, **या सोडियम हाइड्रोजन सलफाइट**—यदि सोडियम कार्बोनेट के विलयन को गन्धक द्विऑक्साइड से संतृप्त किया जाय, तो सोडियम बाइसलफाइट बनता है (विलयन के स्थान पर सोडियम कार्बोनेट के दश-हाइड्रेट, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, मणिभ लिये जा सकते हैं)—

$$Na_2CO_3 + 2SO_3 + H_2O = 2NaHSO_3 + CO_2$$

यह एलडीहाइड और कीटोनों के साथ बाइसलफाइट यौगिक देता है—

$$CH_3CHO + NaHSO_3 = CH_3CH\ (OH)\ SO_3Na$$
$$CH_3COCH_3 + NaHSO_3 = (CH_3)_2C(OH)\ SO_3Na$$

ऐसिडों के संसर्ग से सोडियम बाइसलफाइट गन्धक द्विऑक्साइड देता है।

सोडियम मेटाबाइसलफाइट, $Na_2S_2O_5$—बाज़ार में जो ठोस सोडियम बाइसलफाइट मिलता है उसमें अधिकांश भाग मेटाबाइसलफाइट का होता है। यदि सोडियम बाइसलफाइट के विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड की मात्रा अधिक प्रवाहित की जाय और साथ ही साथ विलयन को सुखाया भी जाय, तो मेटाबाइसलफाइट के मणिभ मिलेंगे—

$$2NaHSO_3 + (SO_2) = Na_2S_2O_5 + H_2O\ (SO_2)$$

सोडियम मेटाबाइसलफाइट वस्तुतः सोडियम सलफाइट और गन्धक द्विऑक्साइड का मिश्रण है—

$$Na_2SO_3 + SO_2 = Na_2S_2O_5$$

पायरोगैलोल और हाइड्रोक्विनोन के उपचयन (ऑक्सीकरण) को मन्द करने के लिये सोडियम मेटाबाइसलफाइट का उपयोग फोटोग्राफी के डेवलेपरों में किया जाता है। मेटाबाइसलफाइट के विलयन में गोंद और रालें घुल जाती हैं, पर लकड़ी की सेल्यूलोज़िक लुगदी पर बुरा प्रभाव नहीं पड़ता। इसलिये इसका उपयोग काग़ज़ के कारखानों में भी होता है।

सोडियम पोटैसियम सलफाइट, $NaKSO_3$—यह दो प्रकार से बन सकता है—(१) सोडियम हाइड्रोजन सलफाइट और पोटैसियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया से, (२) पोटैसियम हाइड्रोजन सलफाइट और सोडियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया से—

$$2NaHSO_3 + K_2CO_3 = 2NaKSO_3 + H_2O + CO_2$$
$$2KHSO_3 + Na_2CO_3 = 2KNaSO_3 + H_2O + CO_2$$

पहले कुछ व्यक्तियों की यह धारणा थी कि दो प्रकार से बने पदार्थ परस्पर भिन्न हैं—

$$SO_2 \begin{cases} OK \\ Na \end{cases} \quad \text{और} \quad SO_2 \begin{cases} ONa \\ K \end{cases}$$

पर यह धारणा निर्मूल मालूम होती है।

सोडियम सलफेट, $Na_2SO_4 . 10H_2O$ (ग्लौबर लवण)—यह पदार्थ सोडियम क्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के व्यवसाय में अथवा लीब्लांक विधि में बनता है—

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

सोडियम सलफेट का दश-हाइड्रेट, $Na_2S_2O_4 . 10H_2O$, जो ग्लौबर लवण कहलाता है अधिक स्थायी और प्रसिद्ध है। इसका एक हाइड्रेट, सप्तहाइड्रेट, अस्थायी है। सोडियम हाइड्रोजन सलफेट और नमक को साथ-साथ ५००° तक गरम करने पर निर्जल सोडियम सलफेट बनता है। स्टैसफर्ट के भंडार से भी यह प्राप्त किया जाता है।

खनिज कार्नेलाइट की अविलेय मिट्टी में कीज़ेराइट (Kieserite) के रूप में मेगनीशियम सलफेट होता है। इस मिट्टी को पानी में घोलते हैं, और फिर इसमें नमक छोड़ते हैं। प्रतिक्रिया द्वारा सोडियम सलफेट बनता है—

$$2NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2$$

विलयन का मणिभीकरण करने पर $Na_2SO_4 . 10H_2O$, के रवे पहले प्राप्त होते हैं, क्योंकि ठंढे पानी में साथ के अन्य लवणों की अपेक्षा यह कम विलेय है।

चित्र ५५—सोडियम सलफेट

निर्जल सोडियम सलफेट श्वेत ठोस पदार्थ है, जो गरम करने पर भी परिवर्तित नहीं होता। ३२.४° से नीचे तापक्रम पर यह पानी से संयुक्त होकर दश-हाइड्रेट बनाता है, पर इस तापक्रम के ऊपर पानी फिर वियुक्त हो जाता है और निर्जल लवण ही मिलता है। साथ दिये हुए वक्र में (चित्र ५५) सोडियम सलफेट और उसके हाइड्रेटों की विलेयतायें दी गयी हैं।

दश-हाइड्रेट के लंबे नीरंग रवे होते हैं, यह आसानी से "अति-संतृप्त" विलयन बनाता है। इस अतिसंतृप्त विलयन को ५° तक ठंढा किया जाय तो सप्तहाइड्रेट, $Na_2SO_4 . 7H_2O$, के रवे मिलेंगे। सप्तहाइड्रेट दश-हाइड्रेट की उपस्थिति में सर्वथा अस्थायी है।

सोडियम सलफेट का उपयोग ओषधियों में (हलके रेचक के रूप में), और द्रावण मिश्रण में, एवं काँच के कारखानों में होता है। भूरे काग़ज़ की लुगदी बनाने में भी, जिससे क्रैफ्ट-पेपर बनता है, सोडियम सलफेट का उपयोग होता है।

सोडियम ऐसिड सलफेट या सोडियम हाइड्रोजन सलफेट, $NaHSO_4$—सलफ्यूरिक ऐसिड को नमक या शोरे के साथ गरम करने पर यह बनता है—

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

कास्टिक सोडा में सलफ्यूरिक ऐसिड की उचित मात्रा मिला कर भी यह बनाया जा सकता है—

$$NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$$

इसके मणिभों में पानी का एक अणु होता है। निर्जल अवस्था में भी तैयार किया जाता है। यदि ३००° तक गरम करें तो पिघलने लगता है। रक्ततप्त करने पर यह सलफ्यूरिक ऐसिड और सलफेट में परिणत हो जाता है—

$$2NaHSO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

इसका विलयनों में आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

$$NaHSO_4 \rightleftharpoons Na^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons Na^+ + H^+ + SO_4^{--}$$

प्रयोगशालाओं में यह गलाने के काम आता है। साधारण ऐल्यूमिना पर गन्धक के तेज़ाब का असर नहीं होता पर यदि सोडियम हाइड्रोजन सलफेट के साथ इसे गलाया जाय तो ऐल्यूमीनियम सलफेट बन जायगा—

$$Al_2O_3 + 6NaHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

जिन पदार्थों के द्रवणांक ३५०° से ऊपर हैं उनके द्रवणांक निकालने के लिये गलित सोडियम हाइड्रोजन सलफेट का बाथ (ऊष्मक) के रूप में उपयोग हो सकता है।

हाइपो या सोडियम थायोसलफेट, $Na_2S_2O_3, 5H_2O$—इसका उपयोग फोटोग्राफी में बहुत होता है, क्योंकि यह चाँदी के अप्रभावित हैलाइडों को घोल लेता है। इसके बनाने की कुछ मुख्य विधियाँ नीचे दी जाती हैं—

(१) सोडियम सलफाइट के विलयन को गन्धक के साथ उबाल कर—

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

५० ग्राम सोडियम सलफाइट १०० c. c. पानी में घोलो और ७ ग्राम महीन पिसा गन्धक डालो (गन्धक पुष्प इस काम के लिये व्यर्थ है)। दो घंटे तक मिश्रण को उबालो, सूखते समय बीच बीच में पानी की कमी और पानी डाल कर पूरी करते जाओ, जब सब गन्धक लुप्त हो जाय, गरम विलयन को छान लो। और थायोसलफेट का एक मणिभ विलयन में वपन करके अतिसंतृप्त विलयन से सोडियम थायोसलफेट के मणिभ प्राप्त कर लो।

(२) कास्टिक सोडा और गन्धक के प्रभाव से सोडियम सलफाइड और हाइपो दोनों बनते हैं—

$$6NaOH + 4S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$

(३) लीब्लांक की सोडा विधि में कैलसियम सलफाइड का जो पंक या कीचड़ प्राप्त होता है उसके उपचयन से (देखो पृ० २१४)—

$$CaS_2 + 3O = CaS_2O_3$$

$$Ca_2SO_3 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2S_2O_3$$

(४) आज कल व्यापारिक मात्रा में यह सोडियम सलफाइट से बनाया जाता है। इसमें कुछ सोडियम कार्बोनेट मिलाते हैं। गन्धक द्विऑक्साइड फिर प्रवाहित करते हैं—

$$2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

(५) यदि सोडियम सलफाइड और सोडियम सलफाइट दोनों की

समाणुक मात्रा ली जाय, और दोनों के विलयनों को आयोडीन से प्रतिकृत किया जाय तो हाइपो का विलयन बन जायगा—

$$Na_2S + Na_2SO_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_2O_3$$

हाइपो के मणिभ नीरंग होते हैं। यह पानी में बहुत विलेय है, १५° पर १०० ग्राम पानी में ६५ ग्राम। यदि यह गरम किया जाय तो मणिभीकरण का पानी निकल जाता है। २००° के ऊपर यह फिर विभाजित हो जाता है—

$$4Na_2S_2O_3 = Na_2S_5 + 3Na_2SO_4$$

यह आयोडीन अथवा फेरिक क्लोराइड के विलयनों के साथ सोडियम चतुःथायोनेट, $Na_2S_4O_6$, देता है—

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$
$$2Na_2S_2O_3 + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2NaCl + Na_2S_4O_6$$

ऐसिड के साथ यह गन्धक देता है—

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$$

चाँदी के लवणों के साथ इसके जो संकीर्ण लवण बनते हैं उनका उल्लेख आगे किया जावेगा।

सोडियम परसलफेट, $Na_2S_2O_8$—सोडियम सलफेट या सोडियम हाइड्रोजन सलफेट के ठंडे विलयन का शक्तिवान् धारा द्वारा विद्युत्-विच्छेदन करने पर विलयन में सोडियम परसलफेट बनता है—

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{--}$$
$$SO_4^{--} \rightarrow SO_4 + 2\ \text{ॠ}$$
$$Na_2SO_4 + SO_4 = Na_2S_2O_8$$

अमोनियम परसलफेट और सोडियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया करके ठोस सोडियम परसलफेट भी बनाया जा सकता है—

$$(NH_4)_2S_2O_8 + Na_2CO_3 = Na_2S_2O_8 + (NH_4)_2CO_3$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है। गुणों में पोटैसियम परसलफेट के समान है जिसका विवरण आगे दिया जायगा।

सोडियम सिलिकेट, Na_2SiO_3—बालू और सोडियम कार्बोनेट को तप्त भट्टियों में गलाकर सोडियम सिलिकेट बनाया जा सकता है।

$$Na_2CO_3+SiO_2 = Na_2SiO_3+CO_2$$

यह विधि काँच के कारखाने में काम आती है।

यदि विलेय सोडा-काँच बनाना हो तो बालू या महीन पिसा कार्ट्ज़, सोडा राख, और कोयले को क्षेपक भट्टी (reverberatory furnace) में गलाते हैं। फिर गले पदार्थ को दाब के भीतर कास्टिक सोडा में घोलते हैं। यह सोडा-काँच संकीर्ण सिलिकेट है।

सोडियम बोरेट, ऑर्थो—Na_3BO_3 बोरोन त्रि-ऑक्साइड को कॉस्टिक सोडा के आधिक्य में घोलने पर यह बनता है—

$$B_2O_3+6NaOH = 2Na_3BO_3+3H_2O$$

यह अस्थायी पदार्थ है।

सुहागा, बौरक्स या सोडियम पायरोबोरेट, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$—

सुहागा हमारे देश का प्राचीन परिचित पदार्थ है, फिर भी यह बृटिश भारत में कहीं नहीं पाया जाता। तिब्बत और लदख से ही यहाँ आता है। सीमा प्रांत के बाज़ारों में टिंकल (संस्कृत टंकण) नाम से प्रसिद्ध है। वसन्त ऋतु के निकट बकरे और भेड़ें तिब्बत से सुहागा के दो थैले लटकाये हिमालय के विकट मार्गों से नीचे उतरती हुई दिखाई देती हैं।

जब से अमरीका में कैलसियम बोरेट के भंडारों का पता चल गया है, तिब्बत के सुहागे का व्यापार कम हो गया है।

इटली के बोरिक ऐसिड को सोडा-राख के साथ गरम करके भी सुहागा बनाया जाता था—

$$4H_3BO_3+Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7+6H_2O+CO_2$$

विलयन में से कई बार मणिभीकरण करके शुद्ध सुहागा मिलता है।

अमरीका में कैलसियम बोरेट और सोडियम कार्बोनेट से विनिमय प्रतिक्रिया (double decompositon) के आधार पर भी यह बनता है—

$$Ca_2B_6O_{11}+2Na_2CO_3 = 2CaCO_3+Na_2B_4O_7+2NaBO_2$$

इस प्रतिक्रिया में **सोडियम मेटाबोरेट,** $NaBO_2$, भी बनता है। विलयन में से पहले सुहागे के मणिभ अलग कर लिये जाते हैं। विलयन में जब केवल मेटाबोरेट रह जाता है, तो उसमें कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर और सुहागा बन जाता है—

$$4NaBO_3 + CO_2 = Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3$$

सुहागे के नीरंग एकानताक्ष बड़े बड़े मणिभ होते हैं। यह पानी में सापेक्षतः कम घुलता है। २१.५° पर १०० ग्राम पानी में निर्जल सुहागा केवल २.८८ ग्राम घुलता है, पर १००° पर ५२.३ ग्राम।

गरम करने पर इसका पानी निकलता है और हलकी बड़ी सी फुल्ली बन जाती है और गरम करने पर यह काँच के समान पारदर्शक पदार्थ बन जाता है। यह सुहागा परीक्षण-रसायन में अनेक धातुओं की पहचान के काम में आता है **(बोरेक्स बीड परीक्षा)**

नमक या सोडियम क्लोराइड, $NaCl$—हमारे शरीर के रुधिर में २.५ प्रतिशत के लगभग नमक है। वनस्पतिक पदार्थों में भी थोड़ा बहुत नमक रहता है। बहुत से खारी पानी के कुओं में नमक होता है। खारी झीलों और समुद्र के पानी में तो नमक की अच्छी मात्रा है और खानों से भी नमक निकलता है। हमारे देश में प्रत्येक नगर में नोना मिट्टी से नमक तैयार किया जाता था, पर नमक के व्यवसाय पर अब तो सरकारी नियंत्रण है।

भारत का दो-तिहाई नमक बंबई और मद्रास के समुद्री पानी से तैयार किया जाता है। खम्भात की खाड़ी के पास धरसाना और छरवडा में सरकारी केन्द्र हैं। यहाँ बड़े बड़े हौज़ों में ज्वार के समय पानी भर जाता है। इसे सुखाया जाता है। गाढ़ा होने पर पहले तो कैलसियम कार्बोनेट और सलफेट अवक्षिप्त हो जाते हैं, बाद को १८ फुट × १० फुट के कड़ाहों में मणिभीकरण किया जाता है। ऐसा करने पर नमक के मणिभ प्राप्त हो जाते है। कच्छ और सिन्ध में भी इसी प्रकार नमक तैयार करते हैं। सांभर झील का क्षेत्र ६० वर्गमील के लगभग है। यहाँ भी नमक का बड़ा भारी कारखाना है।

सॉल्ट रेंज के खेउड़ा स्थान में मेयो नामक खान नमक के लिये बड़ी प्रसिद्ध है। यहाँ विशाल यंत्रों द्वारा नमक की कटाई होती है। सन् १९३७ में १९२१९२ टन नमक यहाँ से मिला था। २०००० टन कोहाट से नमक प्राप्त हुआ।

नमक का शोधन—साधारण नमक के संतृप्त विलयन में यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस प्रवाहित की जाय तो स्वच्छ शुद्ध नमक अवक्षिप्त हो जाता है। संतृप्त विलयन में—

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

$$[NaCl] \rightleftharpoons [Na^+] [Cl^-] \rightleftharpoons \text{स्थिरांक}$$

अतः इसमें Cl आयन की सान्द्रता बढ़ाने पर सोडियम क्लोराइड का अवक्षिप्त होना स्वाभाविक है। वस्तुतः पानी में ३५.८ प्रतिशत के लगभग नमक विलेय है, पर सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन में १६ प्रतिशत ही। दूसरे क्लोराइड भी इतने कम विलेय नहीं हैं अतः शुद्ध नमक इस विधि से प्राप्त हो जाता है। अवक्षिप्त नमक को पानी से धोकर सुखा लिया जाता है।

समुद्र से प्राप्त नमक में साधारणतः १०% मेगनीशियम क्लोराइड, ६% मेगनीशियम सलफेट, ४% कैलसियम सलफेट, २% कैलसियम कार्बोनेट और कुछ मात्रा पोटैसियम सलफेट और मेगनीशियम ब्रोमाइड की होती है।

नमक घनाकृति के मणिभ देता है। शुद्ध नमक का घनत्व २.१७ है। यह ८००° के निकट पिघलता है, इस तापक्रम पर यह कुछ वाष्पशील भी है। यह पानी में घुलता है पर विलेयता तापक्रम के बढ़ाने पर बहुत कम बढ़ती है, यह विशेष बात है—

तापक्रम	०°	२०°	४०°	६०	१००
१०० ग्राम पानी में विलेयता	३५.६ ग्राम	३५.८	३६.३	३७.०६	३६.१

नमक एलकोहल में नहीं घुलता। सोडियम क्लोराइड के विलयन हिम-मिश्रण में जमाने पर, यदि नमक २३.६% से कम हो, केवल बर्फ पृथक् होती है पर यदि नमक २३.६% से अधिक हो तो या तो नमक पृथक् होगा या नमक का हाइड्रेट, $NaCl. 2H_2O$। २३.६% विलयन—२२° पर जमता है इस तापक्रम पर नमक और बर्फ दोनों पृथक् होते हैं। पानी और नमक के मिश्रण से कम से कम—२२° तक तापक्रम जा सकता है, इससे नीचे नहीं।

नमक का उपयोग हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनाने में, भोजन में, सोडा बनाने में और सोडियम के दूसरे लवण बनाने में होता है। नमक में संरक्षण के भी गुण हैं; अचार, मछली आदि नमक की उपस्थिति में सुरक्षित रहती हैं।

सोडियम ब्रोमाइड, NaBr और सोडियम आयोडाइड, NaI— ये लवण पोटैसियम लवणों की अपेक्षा कम काम में आते हैं। कास्टिक

सोडा या सोडियम कार्बोनेट पर हाइड्रोब्रोमिक और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनाये जाते हैं। इनके हाइड्रेट; $NaBr, 2H_2O$ और $NaI, 2H_2O$ भी बनते हैं।

सोडियम हाइपोक्लोराइट, $NaClO$—नम सोडियम कार्बोनेट पर क्लोरीन प्रवाहित करके अथवा विरंजक चूर्ण और सोडियम कार्बोनेट की विनिमय प्रतिक्रिया से यह बनाया जा सकता है—

$$CaOCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + NaCl + NaClO$$

आजकल तो क्लोरीन व्यापारिक मात्रा में सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से बहुत बनाया जाता है। इसकी कास्टिक सोडा से ठंडे तापक्रम पर प्रतिक्रिया करके हाइपोक्लोराइट बनाया जाता है—

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

क्लोरीन इतना ही प्रवाहित करते हैं कि विलयन थोड़ा सा क्षारीय बना रहे। इसमें लगभग १०-१५ प्रतिशत सक्रिय क्लोरीन रहता है। कारखानों में इसे बनाते समय पत्थर के पात्रों का उपयोग सर्वत्र किया जाता है। बाद को इस्पात की बनी ऐसी टंकियों में भरा जाता है जिनमें रबर का अस्तर लगा हो।

सोडियम क्लोरेट, $NaClO_3$—यदि क्लोरीन और कास्टिक सोडा की प्रतिक्रिया **ऊंचे तापक्रम** (५०°) पर की जाय तो हाइपोक्लोराइट के स्थान में सोडियम क्लोरेट बनेगा—

$$6NaOH + 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

कास्टिक सोडा के स्थान में सोडियम कार्बोनेट का भी प्रयोग किया जा सकता है—

$$5Na_2CO_3 + 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 3CO_2$$

इसी प्रकार यदि बुझे हुए चूने के **गरम** विलयन को क्लोरीन से संतृप्त किया जाय, तो कैलसियम क्लोराइड और कैलसियम क्लोरेट बनेंगे। इस विलयन में यदि सोडियम सलफेट डाला जाय तो विनिमय होने पर सोडियम क्लोरेट बन जायगा—

$$Na_2SO_4 + Ca(ClO_3)_2 = CaSO_4 + 2NaClO_3$$

सोडियम क्लोरेट पानी और एलकोहल दोनों में विलेय है।

सोडियम परक्लोरेट, $NaClO_4$—सोडियम क्लोरेट को गरम किया जाय तो सोडियम परक्लोरेट बनेगा—

$$4NaClO_3 = 3NaClO_4 + NaCl$$

पोटैसियम, K

लकड़ी को जलाने से जो राख बचती है उसमें पोटैसियम कार्बोनेट होता है। इस राख से हम लोग बहुत दिनों से परिचित रहे हैं। हमारे देश का कलमी शोरा पोटैसियम नाइट्रेट है वह भी चिर-परिचित पदार्थ है।

प्रकृति में पोटैसियम के निम्न खनिज मुख्यतः पाये जाते हैं—स्टैसफर्ट के भंडार में **कार्नेलाइट**, (carnallite) $KCl.MgCl_2.6H_2O$, विशेष होता है। **कैनाइट**, (kainite) $K_2SO_4.MgCO_3.MgCl_2 6H_2O$, में पोटैसियम् का सलफेट होता है। **सिलवाइन**, (sylvine) KCl, मुख्यतः पोटैसियम क्लोराइड है। **लैंगबाइनाइट**, (Langbeinite) $K_2SO_4 2MgSO_4$ में पोटैसियम सलफेट है। भारत के सॉल्टरेंज में यह और सिलवाइन दोनों पाये जाते हैं। सांभर झील के तटस्थ स्थल पर जो रेश्ता होता है उसमें ७·७४% K_2O की मात्रा होती है। हमारे देश में ८००० टन के लगभग पोटैसियम लवण बाहर से आते हैं।

धातु कर्म—बहुत दिन पहले पोटैसियम कार्बोनेट को कोयले के साथ तपाकर पोटैसियम धातु तैयार की जाती थी—

$$K_2CO_3+2C=2K+3CO$$

इस प्रतिक्रिया में जो कार्बन एकौक्साइड बनता है, वह धातु के साथ संयुक्त होकर पोटैसियम कार्बोनील, $K_2(CO)_2$ बनाता है। इस कार्बोनील के विस्फोटक होने के कारण बहुधा दुर्घटनायें हो जाया करती थीं।

सोडियम के लिये जो कास्टनर विधि बताई गयी है, वह पोटैसियम के लिये उपयुक्त नहीं है क्योंकि पोटैसियम धातु गले हुए पोटाश में घुल जाती है। डेवी ने १८०८ में कास्टिक पोटाश के विद्युत् विच्छेदन से पोटैसियम धातु बनायी। मैथीसन (Matthiessen) की विधि में पोटैसियम क्लोराइड और कैलसियम क्लोराइड के मिश्रण को गलाकर विद्युत् विच्छेदन किया जाता है। कार्बन के विद्युत् द्वारों का प्रयोग होता है।

पोटैसियम सायनाइड के विद्युत् विच्छेदन से भी पोटैसियम तैयार किया जा सकता है।

एक विधि पोटाश या K_2S को लोहे या मेगनीशियम द्वारा गरम करने की भी है—

$$K_2S+Fe \rightarrow 2K+FeS$$

कैलसियम कार्बाइड को पोटैसियम क्लोराइड के साथ गरम करके भी यह बनाया जा सकता है।

पोटैसियम धातु का उपयोग बहुत नहीं हैं, क्योंकि इससे जो काम निकलता है वह सोडियम धातु से भी निकल सकता है। सोडियम धातु सस्ती पड़ती है।

पोटैसियम के गुण—यह नरम श्वेत धातु है जिसका घनत्व ०·८६ है। यह ६२° पर पिघलता है और ७३०° पर उबलता है। इसकी वाष्प एक-परमाणुक होती है। यह ताप और बिजली का अच्छा चालक है। पोटैसियम धातु में क्षीण रेडियोशक्ति है—इसमें से हलकी सी बीटा-किरणें निकलती हैं। अन्य गुणों में यह सोडियम के समान है।

क्योंकि १०० ग्राम शुद्ध पोटैसियम क्लोरेट से ६०·८४६ ग्राम पोटैसियम क्लोराइड बनता है अतः यदि पोटैसियम का परमाणुभार य हो, तो

$$\frac{KCl}{KClO_3} = \frac{६०·८४६}{१००} = \frac{य + ३५·४५६}{य + ३५·४५६ + ४८} = ०·६०८४६$$

इस सम्बन्ध से य का मान ३९·१४ निकलता है। अतः इसका परमाणु-भार ३९·१४ है (शुद्ध मान ३९·१० है)। पोटैसियम के दो समस्थानिक हैं। एक का परमाणु भार ३९·० और दूसरे का ४१·० है। स्पष्टतः दूसरा समस्थानिक बहुत कम मात्रा में रहता है।

पोटैसियम ऑक्साइड—K_2O और K_2O_4—पोटैसियम के ये दो ऑक्साइड विशेष पाये जाते हैं। एक **सेस्कि-ऑक्साइड**, K_2O_3 भी होता है जो सोडियम सेस्किऑक्साइड के समान तैयार किया जाता है।

एकौक्साइड, K_2O—यह पोटैसियम धातु को शुष्क ऑक्सीजन में क्षीण दाब पर गरम करने पर बनता है। जो पोटैसियम बिना प्रतिकृत बच रहा उसे शून्य में स्रवित कर लेते हैं। यह ऑक्साइड गुणों में सोडियम ऑक्साइड के समान है।

चतुः ऑक्साइड, K_2O_4—पोटैसियम धातु को हवा या ऑक्सीजन में जला कर यह बनता है। $2K + 2O_2 \rightarrow K_2O_4$। जल के संसर्ग से यह हाइड्रोजन परौक्साइड, कास्टिक पोटाश और ऑक्सीजन देता है।

$$K_2O_4 + 2H_2O = H_2O_2 + 2KOH + O_2$$

चतुः-ऑक्साइड को कभी कभी KO_2 भी लिखते हैं। तब इसकी अणु-रचना निम्न प्रकार चित्रित की जाती है—

$$K^+ [O—O]^- \text{ या } K^+ [:\ddot{O}.\ddot{O}:]^-$$

पोटैसियम हाइड्रौक्साइड, KOH—(१) यह कास्टिक सोडा के समान ही पोटैसियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से पाया जाता है—

$$\uparrow H_2 + KOH \leftarrow K \leftarrow K^+ \leftarrow KCl \rightarrow Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2 \uparrow$$

H_2O + ऋ — ऋ

ऋणद्वार (कैथोड) — (ऐनोड) धनद्वार

(२) यदि थोड़ी सी मात्रा में बनाना हो तो बेरीटा विलयन, $Ba(OH)_2$, और पोटैसियम सलफेट की प्रतिक्रिया से प्राप्त कर सकते हैं—

$$Ba(OH)_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2KOH$$

बेरियम सलफेट छान कर अलग कर दिया जाता है। विलयन को चाँदी के प्यालों में गरम करके सुखा लेते हैं।

पोटैसियम हाइड्रौक्साइड या कास्टिक पोटाश श्वेत ठोस पदार्थ है। इसमें तीव्र दाहक गुण होते हैं। यह ३००° पर पिघलता है। यह बहुत ही जलग्राही है। १०० ग्राम पानी में २०° पर ११२ ग्राम घुलता है और १००° पर १८७ ग्राम। यह कई हाइड्रेट बनाता है। यह एलकोहल में भी विलेय है। एलकोहलिक कास्टिक पोटाश का कार्बनिक रसायन में बहुत उपयोग होता है। जैसे एथिल ब्रोमाइड और इसके संसर्ग से एथिलीन बनती है—

$$C_2H_5Br + KOH \text{ (मद्य)} = C_2H_4 + KBr + H_2O$$

यदि पानी में घुले पोटाश का उपयोग इस प्रतिक्रिया में किया जाय, तो एथिल मद्य बनेगा—

$$C_2H_5Br + KOH \text{ (जल)} = C_2H_5OH + KBr$$

कास्टिक पोटाश गैसों को सोखने में भी बड़ा उपयोगी है। कास्टिक पोटाश का विलयन कार्बन द्विऑक्साइड को आसानी से सोखता है।

पोटैसियम हाइड्राइड, KH—यदि पोटैसियम धातु को हाइड्रोजन के प्रवाह में—३६०° तक गरम करें तो सोडियम हाइड्राइड के समान पोटैसियम हाइड्राइड भी बनता है।

पोटैसियम फ्लोराइड, K_2F_2—यह पोटाश विलयन को हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड से शिथिल करके बनाया जाता है।

$$2KOH + H_2F_2 = K_2F_2 + H_2O$$

इसका द्रवणांक ८८५° है। यह द्विभास्मिक लवण है, और दूसरे फ्लोराइड जैसे KHF_2, KH_2F_3, KH_3F_4 आदि भी ज्ञात हैं जो पोटैसियम फ्लोराइड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के संयोग से भिन्न भिन्न परिस्थितियों में बनते हैं—

$$KF + 3HF \rightarrow KH_3F_4$$

पोटैसियम क्लोराइड, KCl—यह यौगिक सिलवाइन खनिज में KCl के रूप में और कार्नेलाइट में $KCl.\ MgCl_2.\ 6H_2O$ के रूप में पाया जाता है। ये खनिज स्टैसफर्ट भंडार में पाये जाते हैं। कार्नेलाइट से पोटैसियम क्लोराइड प्राप्त करने की विधि इस प्रकार है—

कर्नेलाइट को गरम करके गलाते हैं। गले पदार्थ को जब ठंढा करते हैं, तो इसमें से पहले पोटैसियम क्लोराइड के मणिभ पृथक् होते हैं, और मेगनीशियम क्लोराइड-षष्ठहाइड्रेट घुला रह जाता है—

$$KCl.\ MgCl_2.\ 6H_2O \rightleftharpoons KCl + MgCl_2.\ 6H_2O$$

पोटैसियम क्लोराइड के मणिभों को पृथक् कर लेते हैं, और मणिभीकरण करके इन्हें शुद्ध कर लेते हैं। KCl के मणिभ पृथक् कर लेने पर जो मातृद्रव (mother liquor) रह जाता है, उसे फिर कार्नेलाइट में मिला कर पदार्थ को गलाते हैं। मेगनीशियम क्लोराइड के हाइड्रेट का पानी में संतृप्त विलयन बन जाता है। अब इस गले हुए द्रव्य को ठंढा करते हैं। ऐसा करने पर ८०% पोटैसियम क्लोराइड के मणिभ फिर पृथक् हो जाते हैं। प्रतिक्रिया का यह क्रम चलता रहता है।

पोटैसियम क्लोराइड के घनाकृतिक मणिभ होते हैं जो नमक के मणिभों से मिलते जुलते हैं। सोडियम क्लोराइड की अपेक्षा पोटैसियम क्लोराइड अधिक आसानी से गलाया जा सकता है (द्रवणांक ७७०°)। नीचे तापक्रमों पर यह नमक की अपेक्षा कम विलेय और ऊँचे तापक्रमों पर अधिक विलेय है। ०° पर १०० ग्राम पानी में २७·६ ग्राम, और १००° पर ५६·७ ग्राम विलेयता है।

पोटैसियम ब्रोमाइड, KBr—(१) ब्रोमीन और कास्टिक पोटाश के गरम सान्द्र विलयन की प्रतिक्रिया से पोटैसियम ब्रोमाइड और ब्रोमेट दोनों बनते हैं—

$$6KOH + 3Br_2 = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

विलयन को गरम करके सुखा लेते हैं। इस विधि द्वारा प्राप्त मिश्रण में यदि थोड़ा सा कोयला मिला कर तपाया जाय तो ब्रोमेट भी ब्रोमाइड में परिणत हो जायगा—

$$2KBrO_3 + 3C = 2KBr + 3CO_2$$

तपे हुये पदार्थ को फिर पानी में घोलते हैं, और छान कर और उड़ा कर पोटैसियम ब्रोमाइड के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

(३) बहुधा व्यापार में लोहे और ब्रोमीन की प्रतिक्रिया से पहले लोहे का ब्रोमाइड, Fe_3Br_8, बनाते हैं—

$$3Fe + 4Br_2 = Fe_3Br_8$$

इस लवण के विलयन को फिर पोटैसियम कार्बोनेट के विलयन में मिलाते हैं जब तक कि विलयन शिथिल न हो जाय—

$$Fe_3Br_8 + 4K_2CO_3 + 4H_2O = 8KBr + 2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 4CO_2$$

छान कर मिश्रण में से लोहे के हाइड्रौक्साइड अलग कर देते हैं, और विलयन में से पोटैसियम ब्रोमाइड के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

पोटैसियम आयोडाइड, KI—पोटैसियम ब्रोमाइड के समान यह भी पोटैसियम हाइड्रौक्साइड और आयोडीन की ५०°–६०° तापक्रम पर प्रतिक्रिया करके प्राप्त हो सकता है—

$$6KOH + 3I_2 = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

पहले तो आयोडाइड और आयोडेट का मिश्रण मिलता है। विलयन को सुखाकर इस मिश्रण को तपावें तो आयोडेट भी आयोडाइड में परिणत हो जाता है—

$$2KIO_3 = 2KI + 3O_2$$

पोटैसियम आयोडाइड के श्वेत घनाकृतिक मणिभ होते हैं जो पानी में बहुत विलेय हैं—२०° पर १०० ग्राम पानी में १४४ ग्राम और १००° पर २०८ ग्राम। पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में आयोडीन भी घुल जाती है—

$$KI + I_2 \rightarrow KI_3$$

आयोडीन के $KI_3 . H_2O$ और $KI_7 . H_2O$ यौगिक भी उपलब्ध हुए हैं, पर वे जल के साथ युक्त होने पर ही स्थायी हैं, निर्बल रूप में नहीं। रुबीडियम और सीज़ियम के बहुत हैलाइड बिना पानी के योग के भी स्थायी ठोस पदार्थ देते हैं।

पोटैसियम आयोडाइड ऐसीटोन और ग्लिसरोल में भी विलेय है परन्तु एलकोहल में बहुत कम।

पोटैसियम आयोडाइड ऑक्सीकारक पदार्थों के साथ आयोडीन देता है। अधिकांश प्रतिक्रियायें ऐसिड की विद्यमानता में होती हैं—

$$4KI + 2CuSO_4 = Cu_2I_2 + K_2SO_4 + I_2$$
$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$$
$$2KI + H_2SO_4 + 2\,OH.NO = K_2SO_4 + 2NO + 2H_2O + I_2$$
$$2KI + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$$

वस्तुतः अम्ल की उपस्थिति में प्रतिक्रिया का सार इस प्रकार है—

$$2KI + 2HCl = 2KCl + 2HI$$
$$2HI + O = H_2O + I_2$$

यह ऑक्सीजन किसी भी उपचायक या ऑक्सीकारक पदार्थ (डाइक्रोमेट, परमैंगनेट आदि) से मिल सकता है।

KI_3 के विलयन अनुमापन परीक्षण (titration) में उसी प्रकार प्रतिक्रिया करते हैं मानों I_2 के विलयन हों—

$$KI_3 \rightarrow KI + I_2$$

इसी लिये लगभग सभी कामों के लिये आयोडीन का विलयन पोटैसियम आयोडाइड में बनाया जाता है—केवल पानी में आयोडीन कम घुलती है।

अन्य हैलोजन लवण—पोटैसियम क्लोरेट—$KClO_3$—यह क्लोरेट प्रबल उपचायक या ऑक्सीकारक है और इस लिये दियासलाई के कारखानों एवं विस्फोटक द्रव्यों के कारखानों में बहुत काम आता है। एनिलिन-श्याम के समान रंग बनाने में भी इसका उपयोग है। सोडियम क्लोरेट की अपेक्षा पोटैसियम क्लोरेट कम विलेय है।

(१) बहुत दिन पहले पोटैसियम क्लोरेट बुझे हुए चूने की क्लोरीनिकरण से बनाया जाता था—

$$Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$$

प्रतिक्रिया में कैलसियम क्लोरेट और कैलसियम क्लोराइड दोनों बनते हैं। यदि इनके मिश्रण में पोटैसियम क्लोराइड छोड़ा जाय तो विनिमय निम्न प्रकार होगा—

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2$$

पोटैसियम क्लोरेट कम विलेय है इसलिये इसके मणिभ पृथक् हो जाते हैं।

(२) इस ऊपर की विधि में $\frac{5}{6}$ भाग क्लोरीन का व्यर्थ नष्ट हो जाता था और इसलिये अब पोटैसियम क्लोराइड विलयन के विद्युत्-विच्छेदन से यह बनाया जाता है।

$$\underset{H_2O}{H_2 + KOH} \leftarrow \underset{\text{कैथोड}}{K \leftarrow K^+} \leftarrow KCl \rightarrow \underset{\text{ऐनोड}}{Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2}$$

कैथोड पर कास्टिक पोटाश बनता है और ऐनोड पर क्लोरीन। यदि शीघ्रता से तापक्रम बढ़ा कर ४५° के लगभग कर दिया जाय और कास्टिक पोटाश कैथोड से ऐनोड पर पहुँचा दिया जाय तो निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार पोटैसियम क्लोरेट बन जायगा—

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

एलक्ट्रोड (विद्युत् द्वार) प्लैटिनम पत्र के बनाये जाते हैं। इस विधि में साथ साथ दूसरी भी प्रतिक्रियाएँ होती रहती हैं जिनके कारण पोटैसियम क्लोरेट की मात्रा कम हो जाती है, (जैसे हाइड्रोजन से क्लोरेट का अपचयन होना)। लवण का उदविच्छेदन भी हो जाता है। सन् १८९९ में इमहॉफ (Imhoff) ने यह दिखाया कि यदि विद्युत् विच्छेदन में थोड़ा सा पोटैसियम द्विक्रोमेट भी मिला दिया जाय तो विद्युत् धारा का प्रभाव अधिक सफल होता है। द्विक्रोमेट स्वयं अपचित होकर जो पदार्थ देता है वह कैथोड के चारों ओर महीन परत बना देता है जिससे वहाँ पर उत्पन्न नवजात हाइड्रोजन क्लोरेट का अपचयन नहीं कर पाता।

पोटैसियम क्लोरेट श्वेत मणिभीय लवण है जिसका स्वाद शीतल होता है। गले के दोष को दूर करने के लिये जो लौज़ेंजें बनती हैं उनमें इस कारण यह डाला जाता है। अधिक मात्रा में इसका सेवन न होना चाहिये क्योंकि तब यह विष का काम करता है। १५° पर १०० ग्राम पानी में केवल ६ ग्राम विलेय है पर गरम पानी में ५६·५ ग्राम के लगभग घुलता है।

पोटैसियम क्लोरेट का उपयोग ऑक्सीजन बनाने में भी होता है—

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

यह प्रतिक्रिया मैंगनीज़ द्विऑक्साइड की उपस्थिति में सरलता से होती है। वस्तुतः यदि मैंगनीज़ द्विऑक्साइड का उपयोग न किया जाय तो प्रतिक्रिया दो पदों में होती है। पहले तो पोटैसियम क्लोरेट गरम होने पर गलता है और विभाजित होकर परक्लोरेट और क्लोराइड देता है।

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

पोटैसियम परक्लोरेट का द्रवणांक क्लोरेट की अपेक्षा अधिक है, अतः गला हुआ द्रव्य फिर ठोस हो जाता है। इसे और अधिक गरम किया जाय तो यह विभाजित होकर ऑक्सीजन देगा—

$$3KClO_4 = 3KCl + 6O_2$$

फॉसफोरस और पोटैसियम क्लोरेट का मिश्रण थोड़ी सी रगड़ खाकर प्रबलता से विस्फुटित होता है। गन्धक और क्लोरेट का मिश्रण हथौड़े से ठोकने पर विस्फुटित होता है।

यदि क्लोरेट को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से प्रतिकृत किया जाय तो भयानक क्लोरीन परौक्साइड बनता है। इसीलिये कड़कड़ाहट की आवाज आती है (क्लोरेट की परीक्षण विधि)।

$$KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_3$$

$$HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

यह कड़कड़ाहट क्लोरीन परौक्साइड के विभाजन के कारण होती है।

$$2ClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2O_2$$

पोटैसियम क्लोरेट हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का निम्न प्रकार उपचयन करता है—

$$2KClO_3 + 4HCl = 2KCl + Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$$

दोनों के मिश्रण से लगभग वही काम लिया जा सकता है जो अम्लराज से। दोनों के मिश्रण का हलका विलयन गले के दोष को दूर करने के लिये कुल्ला करने के काम में भी आता है। क्लोरेट में विषाणुओं या रोगाणुओं को नष्ट करने के गुण हैं।

पोटैसियम परक्लोरेट, $KClO_4$—यह बताया जा चुका है कि पोटैसियम क्लोरेट को गरम करने पर परक्लोरेट बनता है। क्लोरेटों के विद्युत् विच्छेदन से भी परक्लोरेट बनाये गये हैं। इस काम के लिये क्लोरेटों का सान्द्र विलयन न्यून तापक्रम पर लिया लाता है। विधान क्लोरेट के समान ही है, पर व्यापारिक रहस्य गुप्त रक्खे जाते हैं।

पोटैसियम आयोडेट, KIO_3—यह या तो आयोडीन और पोटैसियम हाइड्रौक्साइड की प्रतिक्रिया से बनाया जाता है—

$$3I_2 + 6KOH = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

अथवा पेाटैसियम क्लोरेट और आयेाडीन की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$2KClO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Cl_2$$

इस प्रतिक्रिया की यह विशेषता है कि यद्यपि क्लोरीन आयोडीन की अपेक्षा प्रबल माना जाता है, पर यहाँ आयेाडीन क्लोरीन को बाहर निकाल देने में समर्थ प्रतीत होता है। पर वस्तुतः बात यह है कि आयोडेट क्लोरेट की अपेक्षा अधिक स्थायी पदार्थ है, अतः यह प्रतिक्रिया संभव हुई है। आयेाडेट को विभाजित करने के लिये क्लोरेट की अपेक्षा अधिक ऊँचे तापक्रम की आवश्यकता है।

आयेाडिक ऐसिड यद्यपि एक भास्मिक अम्ल है, इसके निम्न लवण भी प्राप्त होते हैं—KIO_3, $KH(IO_3)_2$ और $KH_2(IO_3)_3$।

पोटैसियम कार्बोनेट, K_2CO_3—मोती की भस्म (Pearlash)—यह बहुधा लकड़ी की राख में रहता है, और इसकी क्षारता के कारण बर्तन-मँजाई में यह राख काम आती है। यह पेाटैसियम क्लोराइड से भी बनाया जा सकता है, पर अमेानिया-सेाडा विधि का उपयेाग नहीं किया जा सकता, क्योंकि पेाटैसियम बाइकार्बोनेट इतना विलेय है कि अमोनियम बाइकार्बोनेट से यह अवक्षिप्त नहीं हो सकता।

(१) पेाटैसियम क्लोराइड के विलयन का विद्युत् विच्छेदन करते हैं। कैथोड पर जो पेाटाश बनता है, उसमें कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करके पोटैसियम कार्बोनेट बना लेते हैं—

$$\underset{\text{एनोड}}{Cl_2 \xleftarrow{-\text{ऋ}} Cl^-} \leftarrow KCl \rightarrow \underset{\text{कैथोड}}{K^+ \xrightarrow{+\text{ऋ}} K \xrightarrow{H_2O} KOH}$$

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

(२) मेगनीशियम कार्बोनेट और पोटैसियम क्लोराइड, एवं कार्बन द्विऑक्साइड की प्रतिक्रिया से पहले मेगनीशियम हाइड्रोजन कार्बोनेट बनता है जो अविलेय है—

$$3MgCO_3+2KCl+CO_2+9H_2O$$
$$\rightarrow 2[MgKH(CO_3)_2.4H_2O]+MgCl_2$$

इस द्विगुण लवण पर पानी की यदि प्रतिक्रिया की जाय तो अविलेय मेगनीशियम कार्बोनेट अवक्षिप्त हो जाता है, और पोटैसियम कार्बोनेट विलयन में चला जाता है—

$$2[MgKH(CO_3)_2.4H_2O]=2MgCO_3\rightarrow+K_2CO_3+CO_2+9H_2O$$

पोटैसियम कार्बोनेट श्वेत पदार्थ है जो ८८०° के लगभग पिघलता है। यह जलग्राही है और पानी में बहुत घुलता है—१०० ग्राम पानी में १५° पर १०९ ग्राम और १००° पर १५६ ग्राम। सोडियम कार्बोनेट के समान यह स्थायी हाइड्रेट नहीं बनाता।

कभी कभी पोटैसियम कार्बोनेट का उपयोग जल सोखने के लिये भी किया जाता है। यदि थोड़ा सा पानी मिला एलकोहल ठोस पोटैसियम कार्बोनेट के साथ हिलाया जाय तो पानी को कार्बोनेट सोख लेगा, और विलयन के तेलहा परत पर एलकोहल तैरने लगेगा। रासायनिक गुणों में पोटैसियम कार्बोनेट सोडियम लवण के समान ही है।

पोटैसियम कार्बोनेट का विशेष उपयोग मृदु साबुन बनाने में होता है। ये मृदु साबुन बसाय अम्लों के पोटैसियम लवण हैं। कठोर काँच के व्यवसाय में भी इसका उपयोग है।

पोटैसियम सायनाइड, KCN—यह शुष्क पोटैसियम फेरोसायनाइड को श्वेत ताप तक गरम करके बनाया जा सकता है। कभी कभी फेरो-सायनाइड को पोटैसियम धातु के साथ भी गरम करते हैं—

$$K_4Fe(CN)_6=4KCN+Fe+2C+N_2$$
$$K_4Fe(CN)_6+2K=6KCN+Fe$$

यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड को पोटैसियम कार्बोनेट के साथ गलाया जाय तो सायनाइड और सायनेट दोनों बनते हैं—

$$K_4Fe(CN)_6+K_2CO_3=5KCN+KCNO+CO_2+Fe$$

आज कल पोटैसियम सायनाइड बीलबी (Beilby) की विधि से बनाया जाता है। गले हुए पोटैसियम कार्बोनेट के मिश्रण को अमोनिया गैस द्वारा प्रतिकृत किया जाता है—

$$K_2CO_3 + C + 2NH_3 = 2KCN + 3H_2O$$

गले हुए सायनाइड को निथार कर शलाकाओं या ढोकों में ढाल लेते हैं। यह शुद्ध होता है।

पोटैसियम सायनाइड पानी और एलकोहल में विलेय है। इस श्वेत पदार्थ का द्रवणांक ६३४·५° हैं। यह अति भयानक विष है।

पोटैसियम सायनेट, KCNO—पोटैसियम सायनाइड को लेड-ऑक्साइड के साथ गलाने पर पोटैसियम सायनेट बनता है—

$$KCN + PbO = KCNO + Pb$$

पोटैसियम फेरोसायनाइड को पोटैसियम द्विक्रोमेट के साथ लोहे की प्याली में गरम करके भी यह बनाया जा सकता है। गले हुए द्रव्य को ८० प्रतिशत एलकोहल के साथ हिलाते हैं। विलयन में पोटैसियम सायनेट चला जाता है। प्रतिक्रिया इस प्रकार समझी जा सकती है—

$$\left.\begin{array}{l} K_4Fe(CN)_6 \rightarrow 4KCN + Fe + 2C + N_2 \\ K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2O + Cr_2O_3 + 3O \\ KCN + O \rightarrow KCNO \end{array}\right\}$$

पोटैसियम सायनेट का विलयन पानी से उदविच्छेदित हो जाता है—

$$KCNO + 2H_2O \rightarrow NH_3 + KHCO_3$$

विच्छेदित होने पर अमोनिया निकलती है।

पोटैसियम थायोसायनेट, KCNS—(पोटैसियम सलफोसायनाइड या रोडेमाइड)—यह पोटैसियम सायनाइड को गन्धक के साथ गलाकर बनाया जा सकता है—

$$KCN + S = KCNS$$

पोटैसियम फेरोसायनाइड को पोटैसियम कार्बोनेट और गन्धक के साथ गला कर भी बनाते हैं। स्पष्टतः, जैसा कि ऊपर बताया गया है पहले तो सायनाइड और सायनेट बनते हैं, जो गन्धक के साथ थायोसायनेट में परिणत हो जाते हैं।

पोटैसियम थायोसायनेट फेरिक लवणों के साथ रुधिर का सा लाल रंग देता है, और चाँदी के लवणों के साथ भी अवक्षेप देता है। इस लिये इसका उपयोग विश्लेषणात्मक रसायन में किया जाता है। इसका द्रवणांक १६१° है।

पोटैसियम नाइट्रेट या कलमी शोरा, KNO_3—हमारे देश के गावों में पोटैसियम नाइट्रेट बहुत पाया जाता है। चिली के शोरे की खोज के पूर्व बिहार प्रान्त से बहुत सा शोरा विदेशों को जाता था। उष्ण और नम जल वायु शोरे के लिये सहायक है। वनस्पति पदार्थों के सड़ने पर अमोनिया बनती है। नाइट्रिकारक कीटाणुओं द्वारा यह नाइट्रस और नाइट्रिक ऐसिड में परिणत हो जाता है, और फिर मिट्टी के क्षारों से संयुक्त होकर ये अम्ल पोटैसियम नाइट्रेट देते हैं। वर्षा का पानी इन विलेय लवणों को पृथ्वी पर फैला देता है। केशिका (Capillary) सिद्धान्त के अनुसार ये विलयन दीवारों पर चढ़ जाते हैं, और वहाँ नोना (या लोना) लगा देते हैं। पहले अकेले विहार प्रान्त से २०,००० टन शोरा बाहर जाता था, पर अब तो पंजाब और सिंध को मिला कर भी कुछ हजार टन ही इसका व्यवसाय रह गया है। कानपुर, गाजीपुर, बनारस और प्रयाग के जिलों में भी काफी शोरा है। नेपाल से भी शोरा काफी आता है।

साधारण शोरा वाली अच्छी लोना मिट्टी में ६६% पोटैसियम नाइट्रेट, २२% सोडियम क्लोराइड, ३·६५% सोडियम सलफेट, २·५४% मेगनीशियम नाइट्रेट और ५% पानी होता है। पर कुछ स्थलों की मिट्टी में २५ प्रतिशत ही शोरा होता है, कच्चे शोरे को कुठिया कहते हैं।

विदेशों में पोटैसियम नाइट्रेट चिली के शोरे और पोटैसियम क्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनाते हैं—

$$KCl + NaNO_3 = KNO + NaCl$$

इन चारों लवणों की विलेयता इस प्रकार की है (देखो सारणी) कि यदि उबलते हुए संतृप्त पोटैसियम क्लोराइड विलयन में उबलता हुआ सोडियम नाइट्रेट का संतृप्त विलयन छोड़ा जाय तो सोडियम क्लोराइड अवक्षिप्त हो जायगा।

लवण	विलेयता (१०० ग्राम पानी में)	
	२०° पर	१००° पर
सोडियम क्लोराइड	३५·६	४० ८
पोटैसियम क्लोराइड	३७·४	५६·६
सोडियम नाइट्रेट	८७·५	१८०
पोटैसियम नाइट्रेट	३१·२	२४७

क्योंकि १००° पर इसकी विलेयता सब से कम है, गरम गरम विलयन को इस अवस्था में यदि छान लिया जाय और २०° तक ठंढा किया जाय तो पोटैसियम नाइट्रेट जो सब से कम विलेय है, पृथक् हो जायगा।

पोटैसियम नाइट्रेट के श्वेत मणिभ होते हैं। यह ठंढे पानी में कम और गरम पानी में बहुत अधिक विलेय है। इसे गरम किया जाय तो ३४०° पर यह पिघलता है, और फिर धीरे धीरे विभाजित होने लगता है। विभाजन पर ऑक्सीजन निकलता है।

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

आतिशबाजी की बारूद के काम यह आता है। कोयले (१ भाग) और गन्धक (१ भाग) के साथ मिल कर (शोरा ६ भाग) बन्दूक की बारूद भी यह बनाता है। इससे शोरे का तेजाब अर्थात् नाइट्रिक ऐसिड भी बनता है।

पोटैसियम सलफाइड, K_2S_2, K_2S_5—ये सलफाइड सोडियम सलफाइड के समान हैं, और लगभग उन्हीं विधियों से तैयार भी होते हैं। यदि पोटैसियम कार्बोनेट को गन्धक के आधिक्य के साथ गलाया जाय तो पोटैसियम पंच-सलफाइड, K_2S_5, बनता है जिसे "लिवर आव् सलफ़र" भी कहते हैं। कास्टिक पोटाश और हाइड्रोजन सलफाइड के संसर्ग से **हाइड्रो-सलफाइड,** $2KHS.H_2O$, बनता है। इसके एलकोहल में बनाये विलयन को महीन गन्धक के साथ उबाला जाय तो पंच-सलफाइड फिर मिलता है; जिसके चटक नारंगी रंग के मणिभ होते हैं।

पोटैसियम सलफाइट, K_2SO_3 **और बाइसलफाइट,** $KHSO_3$—यदि कास्टिक पोटाश के विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित किया जाय तो पोटैसियम बाइसलफाइट बनता है।

$$KOH + SO_2 = KHSO_3$$

इसके विलयन में यदि पोटाश विलयन छोड़ दिया जाय, तो यह पोटैसियम सलफाइट बन जायगा—

$$KHSO_3 + KOH = K_2 SO_3 + H_2 O$$

पोटैसियम सलफेट, $K_2 SO_4$ **और ऐसिड सलफेट,** $KHSO_4$—यह लवण अधिकतर पोटैसियम क्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। खनिज **कैनाइट,** $K_2 SO_4, MgSO_4, MgCl_2, 6H_2 O$, से भी बनाया जा सकता है। इसके मणिभीकरण करने पर पहले तो पोटैसियम मेगनीशियम सलफेट, $K_2 SO_4 . MgSO_4 6H_2 O$, के मणिभ मिलते हैं। यदि इनके गरम विलयन में पोटैसियम क्लोराइड डाला जाय, तो निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$K_2 SO_4 . MgSO_4 + 3KCl = 2K_2 SO_4 + KCl.MgCl_2$$

४०° के ऊपर इस विलयन में से पोटैसियम सलफेट के मणिभ मिल जाते हैं।

(२) पोटैसियम सलफाइट के विलयन में यदि ब्रोमीन जल छोड़ा जाय तो यह उपचित होकर पोटैसियम सलफेट बन जायगा—

$$K_2 SO_3 + Br_2 + H_2 O = K_2SO_4 + 2HBr$$

(३) पोटैसियम क्लोराइड को सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत करने पर पहले पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट मिलता है—

$$KCl + H_2 SO_4 = KHSO_4 + HCl$$

यह गुणों में सोडियम हाइड्रोजन सलफेट के समान है।

पोटैसियम परसलफेट, $K_2 S_2 O_8$—यदि पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट का विद्युत् विच्छेदन किया जाय, और सैल में यदि एलेक्ट्रोडों के बीच में छिद्रमय परदा हो तो पोटैसियम परसलफेट बनेगा—

$$KOH \leftarrow K \leftarrow K^+ \leftarrow KHSO_4 \rightarrow HSO_4^- \rightarrow 2HSO_4 \rightarrow H_2S_2O_8$$

+ऋ (कैथोडर पर) —ऋ (ऐनोड पर)

$$2KOH + H_2 S_2 O_8 = K_2 S_2 O_8 + 2H_2 O$$

पोटैसियम परसलफेट क्योंकि कम विलेय है, अतः आसानी से मणिभीकृत होता है।

पोटैसियम परसलफेट को गरम करें तो यह गन्धक त्रिऑक्साइड और ऑक्सीजन देगा—

$$2K_2 S_2 O_8 = 2K_2 SO_4 + 2SO_3 + O_2$$

परसलफेट प्रबल उपचायक या ऑक्सीकारक होते हैं। उनके विलयनों को गरम किया जाय तो सलफेट और ऑक्सीजन देते हैं—

$$2K_2 S_2 O_8 + 2H_2 O = 2K_2SO_4 + 2H_2 SO_4 + O_2$$

फेरस लवणों को फेरिक में परिणत कर देते हैं—

$$2FeSO_4 + K_2 S_2 O_8 = K_2 SO_4 + Fe_2 (SO_4)_3$$

इसी प्रकार ये मैंगनस लवणों की मैंगनीज़ द्विऑक्साइड में परिणत करते हैं—

$$MnSO_4 + K_2 S_2 O_8 + 2H_2 O = K_2 SO_4 + MnO_2 + 2H_2 SO_4$$

इसी प्रकार क्रोमियम लवणों को क्रोमेटों में परिणत करते हैं, और पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन मुक्त करते हैं। इन प्रतिक्रियाओं का सार यह है—

$$K_2 S_2 O_8 + H_2 O = K_2 SO_4 + H_2 SO_4 + O$$

यह मुक्त ऑक्सीजन ही समस्त इन प्रतिक्रियाओं में काम आता है। परसलफेट के विलयन में जस्ता धातु भी घुल जाती है—

$$K_2 S_2 O_8 + Zn = K_2 SO_4 + ZnSO_4$$

पोटैसियम परमैंगनेट, $KMnO_4$—इसका उल्लेख मैंगनीज़ लवणों के साथ किया जायगा। यह लवण पाइरोलूसाइट, MnO_2, से तैयार किया जाता है। इसे पोटैसियम कार्बोनेट या कास्टिक पोटाश के साथ गलाते हैं। पहले तो एक हरा सा पदार्थ मिलता है, जो **पोटैसियम मैंगनेट,** $K_2 MnO_4$, है। यह प्रतिक्रिया पोटैसियम नाइट्रेट की उपस्थिति में आसानी से होती है—

$$K_2 CO_3 + MnO_2 + O = K_2 MnO_4 + CO_2$$

इस हरे मैंगनेट के विलयन में यदि सलफ्यूरिक ऐसिड डाला जाय, तो पोटैसियम परमैंगनेट प्राप्त होता है जिसके विलयन का रंग लाल होता है, प्रतिक्रिया में मैंगनीज़ द्विऑक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है—

$$3K_2 MnO_4 + 2H_2 SO_4 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2 SO_3 + 2H_2O$$

इस विधि में मैंगनीज़ की काफी क्षति होती है, अतः अब तो परमैंगनेट विद्युत् विच्छेदन की विधि से तैयार किया जाने लगा है। पोटैसियम मैंगनेट का उपचयन करने के लिये लोहे के एलेक्ट्रोड प्रयोग किये जाते हैं, जो परदे द्वारा पृथक् रहते हैं। ऐनोड पर उपचयन होता है।

$$2K_2MnO_4 + H_2O + O = 2KMnO_4 + 2KOH$$

यह प्रबल उपचायक अर्थात् ऑक्सीकारक पदार्थ है। शिथिल, क्षारीय और अम्लीय तीनों प्रकार के विलयनों में यह उपचयन करता है। यह कीटाणु-हर भी है। इसकी प्रतिक्रियाओं का उल्लेख आगे किया जावेगा, इसके मणिभ गहरे रंग के हरी आभा लिये होते हैं। १५° पर १०० ग्रैम पानी में ६·४५ ग्राम घुलता है।

अम्लीय विलयनों में ऑक्सीकरण या उपचयन—

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 3MnSO_4 + H_2O + 5O$$

क्षारीय विलयनों में उपचयन—

$$2KMnO_4 + H_2O = 2KOH + 2MnO_2 + 3O$$

इसके मणिभ हाइड्रोजन में गरम करने पर जलने लगते हैं—

$$2KMnO_4 + 5H_2 = 2KOH + 2MnO + 4H_2O$$

लाल पोटाश या पोटैसियम द्विक्रोमेट, $K_2Cr_2O_7$—यह पदार्थ भी विशेष ऑक्सीकारक है, और इसका बहुत उपयोग होता है। इसका विशेष उल्लेख क्रोमियम के अध्याय में होगा। क्रोम-आयरन खनिज को पीसते हैं और फिर भूनते हैं। फिर चूना और पोटैसियम कार्बोनेट के साथ इसे उपचायक या ऑक्सीकारक ज्वाला में गरम किया जाता है। ऐसा करने पर **पोटैसियम क्रोमेट,** K_2CrO_4, बनता है—

$$4FeCr_2O_4 + 8CaCO_3 + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 8CaCrO_4 + 8CO_2$$

$$CaCrO_4 + K_2CO_3 = K_2CrO_4 + CaCO_3$$

पोटैसियम क्रोमेट विलेय है। पानी में घोल कर इसके पीले मणिभ जमाये जा सकते हैं। पोटैसियम क्रोमेट में यदि सलफ्यूरिक ऐसिड मिला दिया जाय तो पोटैसियम द्विक्रोमेट बन जायगा।

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट के मणिभ लाल होते हैं। ये १५° पर १०० ग्राम पानी में १० ग्राम और १००° पर ६४ ग्राम विलेय हैं।

ऐसिड के अभाव में ये इस प्रकार उपचयन करते हैं—

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4H_2 O = 2KOH + 2Cr (OH)_3 + 3O$$

ऐसिड की उपस्थिति में उपचयन इस प्रकार होता है—

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4H_2 SO_4 = K_2 SO_4 + Cr_2 (SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

जिलेटिन और द्विक्रोमेट का विलयन धूप में रखने पर काला पड़ जाता है और जिलेटिन विलेय बन जाती है। "फोटोग्राफिक कार्बन प्रिंटिंग" का आधार इसी प्रतिक्रिया पर है।

पोटैसियम फेरोसायनाइड और फेरिसायनाइड, $K_4Fe (CN)_6$ और $K_3Fe (CN)_6$—कोल गैस में जो हाइड्रोसायनिक ऐसिड होता है उसका उपयोग आज कल फेरोसायनाइड बनाने में करते हैं।

(१) यदि शुद्ध फेरस सलफेट के विलयन को पोटैसियम सायनाइड में डालें, तो पहले तो भूरा अवक्षेप आवेगा जो सायनाइड के आधिक्य में घुलता जायगा। जब थोड़ा सा स्थायी अवक्षेप प्रकट होने लगे, विलयन को छान लो। इस विलयन को सुखाकर फेरोसायनाइड के पीले मणिभ प्राप्त किये जा सकते हैं—

$$FeSO_4 + 2KCN = K_2 SO_4 + Fe (CN)_2$$
$$Fe (CN)_2 + 4KCN = K_4Fe (CN)_6$$

(२) कोई भी नाइट्रोजन-युक्त कार्बनिक पदार्थ (जैसे सींघ, चमड़ा, अन्न, आदि) लोहे के चूरे और पोटैसियम कार्बोनेट के साथ यदि गलाया जाय तो पोटैसियम फेरोसायनाइड मिलेगा।

(३) सर्वथा शुष्क पोटैसियम थायोसायनेट को गलाकर यदि लोहे के चूरे के साथ (हवा या ऑक्साइडों की अनुपस्थिति में) गरम करें, और फिर गलित पदार्थ को पानी के साथ उबाला जाय तो पोटैसियम फेरोसायनाइड का विलयन मिलेगा—

$$KCNS + Fe = KCN + FeS$$
$$6KCN + FeS = K_4Fe (CN)_6 + K_2 S$$

पोटैसियम फेरोसायनाइड के मणिभ सुन्दर पीले रंग के होते हैं। १०० ग्राम पानी में १५° पर इनकी विलेयता २८ ग्राम और १००° पर १०० ग्राम होती है।

पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयन में यदि क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो **पोटैसियम फेरिसायनाइड**, $K_3Fe(CN)_6$, बनता है।

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2KCl + 2K_3Fe(CN)_6$$

इसके मणिभ महोगनी लाल रंग के होते हैं। १०० ग्राम पानी में १५° पर ये ४० ग्राम और १००° पर ८० ग्राम घुलते हैं। यह हलका सा उपचायक पदार्थ है। फेरोसायनाइड और फेरिसायनाइड का उपयोग लोहे के लवणों के साथ की प्रतिक्रिया में है।

पोटैसियम लवणों की पहिचान—पोटैसियम लवण सोडियम लवणों की उपस्थिति में भी कोबल्ट के नीले कांच में ज्वाला का रंग देखकर पहचाने जा सकते हैं। ज्वाला बैंगनी रंग की प्रतीत होगी। पोटैसियम लवणों के रश्मिचित्र में दो रेखाएँ ७६८७ A^0 और ७६६३ A^0 लाल प्रान्त में और एक ४०४४A^0 बैंगनी प्रान्त में होती है।

पोटैसियम परक्लोरेट, पोटैसियम फॉसफोटंग्सटेट, पोटैसियम ऐसिड टारट्रेट और पोटैसियम क्लोरोप्लेटिनेट ये लवण अविलेय हैं। विश्लेषणात्मक रसायन में इनके आधार पर पोटैसियम लवणों का परिमापन किया जाता है।

जिस विलयन में पोटैसियम की जाँच करना हो उसमें से अमोनियम आदि लवण निकाल देने के अनन्तर इस प्रकार परीक्षण करो—

(१) विलयन में प्लैटिनम चतुःक्लोराइड, H_2PtCl_6, का विलयन डाल कर उतना ही आयतन एलकोहल का डालो। K_2PtCl_6, का पीला अवक्षेप आवेगा।

(२) विलयन में परक्लोरिक ऐसिड का २०% विलयन थोड़ा सा डालो और उतने ही आयतन एलकोहल मिलाओ। पोटैसियम परक्लोरेट का सफेद अवक्षेप आवेगा।

(३) सोडियम कोबल्टि-नाइट्राइट का विलयन पोटैसियम लवण में डालने पर पीला अवक्षेप पोटैसियम कोबल्टि-नाइट्राइट का आवेगा।

(४) सोडियम पिक्रेट का विलयन पोटैसियम लवणों के साथ पीला मणिभीय या रवेदार अवक्षेप पोटैसियम पिक्रेट का देता है।

रुबीडियम, Rb.

सन् १८६१ में बुन्सन और करशाफ (Bunsen and Kirchhoff) ने लेपिडोलाइट (Lepidolite) खनिज का विशेष अध्ययन किया। उन्होंने क्षार तत्त्वों को प्लैटिनम क्लोराइड से अवक्षिप्त किया। अवक्षेप को बार-बार उबलते पानी से धोया। बाद को जो कम विलेय पदार्थ रह गया उसका वर्णानुक्रम परीक्षण (Spectrum analysis) किया। वर्णानुक्रम दर्शक में उन्हें लाल, हरे और पीले प्रान्तों में नयी रेखाएँ मिलीं। इनके आधार पर उन्हें निश्चय हो गया कि इस खनिज में नये क्षार तत्त्व हैं। सूर्य्य के वर्णानुक्रम के

चित्र ५६—बुनसन, करशॉफ और रास्को

लाल प्रान्त के सिरे की ओर दो चटक लाल जो रेखाएँ थीं उनके आधार पर ही नये तत्त्व का नाम रुबीडियम (रुबिडस = लाल) दिया गया।

रुबीडियम क्षार तत्त्वों के साथ काफी विस्तृत पाया जाता है। खनिजों में सब से अधिक लेपिडोलाइट में हैं। बुनसन और करशॉफ ने जिस खनिज पर काम किया था उसमें ०·२४% Rb_2O था। दक्षिण पश्चिमी अफ्रीका के एक लेपिडोलाइट में १·७३% पाया गया। पोल्यूसाइट, ल्यूसाइट, कार्नेलाइट आदि खनिजों में भी थोड़ा सा है। चुकन्दर, तमाखू, कहवा, चाय आदि अनेक वनस्पतियों में भी रुबीडियम मिलता है।

निष्कर्षण—प्रत्येक खनिज में रुबीडियम, सोडियम, पोटैसियम और सीज़ियम के साथ पाया जाता है। इन क्षार तत्त्वों के विलयन में अमोनियम फिटकरी डाली जाती है, और फिर विलयन का मणिभीकरण करते हैं। सब से पहले रुबीडियम और सीज़ियम की फिटकिरियाँ पृथक् होती हैं।

ऐसिड टारट्रेट, कोबल्टिनाइट्राइट और क्लोरोप्लैटिनेटों की विलेयताओं के आधार पर भी ये क्षार तत्त्व पृथक् किये जा सकते हैं।

. रुबीडियम को सीज़ियम से पृथक् करने के लिए आंशिक मणिभी-करण का आश्रय लेना पड़ता है। नोयस और ब्रे (Noyes and Bray) के अनुसार सोडियम नाइट्राइट और बिसमथ नाइट्रेट का ऐसीटिक ऐसिड में विलयन रुबीडियम और सीज़ियम को पोटैसियम से पृथक् करने में अच्छा माना गया है। सीज़ियम का अवक्षेप [$Cs_2 Na Bi (NO_3)_6$] रुबीडियम के इसी प्रकार के अवक्षेप से कम विलेय है।

सिलिकोटंग्सटिक ऐसिड डालने पर $4CsO, SiO_2 12WO_3$ का तो अवक्षेप आता है पर रुबीडियम सिलिकोटंग्सटेट का अवक्षेप नहीं आता।

सोडियम, पोटैसियम और रुबीडियम के फ्लोओसिलिकेट सीज़ियम के लवण की अपेक्षा बहुत कम विलेय है।

धातु-कर्म—(१) रुबीडियम सायनाइड या गले हुए रुबीडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से धातु मिल सकती है। रुबीडियम हाइड्रौक्साइड को ऐल्यूमीनियम या मेगनीसियम के साथ गरम करके रुबीडियम धातु मिल सकती है।

$$2Rb\,OH + Mg = 2Rb + Mg(OH)_2$$

(२) रुबीडियम कार्बोनेट को कार्बन या मेगनीशियम के साथ गरम करके धातु मिलती है—

$$Rb_2CO_3 + Mg = 2Rb + MgO + CO_2$$

क्षार लवणों की विलेयताएँ

१०० ग्राम पानी में

	लीथियम	सोडियम	पोटैसियम	रुबीडियम	सीज़ियम
ध$_2$ $Al_2 (SO_4)_3.24H_2O$	—	११० (१५°)	५·७(०°)	१·३(०°)	०·३४(०°)
ध$_2$ $Pt Cl_6$	विलेय	षष्ठहाइड्रेट ६६(१५°)	०·७४(०°)	०·१८४(०°)	०·०२४(०°°)
ध $HC_4H_4O_6$	—	सामान्यटारट्रेट २६(६°)	०·३७(०°)	१·१८(२५°)	६·७(२५)
6 ध $NO_2.2Co(NO_2)_3.3H_2O$	—	विलेय	०·०६(०°)	०·००५०५(१७°)	०·००४६७(१७°)
ध ClO_4	विलेय	२०६(१५°)	०·७५(०°)	०·०५६(१८·५°)	०·८(०°)
ध IO_4	विलेय	विलेय	०·६६(१३°)	०·६५(१३°)	२·१५(१५°)
ध MnO_4	—	विलेय	२·८३(०°)	५·५(०°)	०·०६७(१०)
ध$_2$ $SiW_{12}O_{42}$	—	—	—	—	०·००५(२०°)
ध$_2$ SiF_6	७३(१७°)	०·६५(१७·५°)	०·१२(१७·५°)	०·१६(२०°)	६०(१७°)

धातु के गुण—यह चाँदी के समान श्वेत धातु है। यह—१०° पर भी मोम के समान नरम रहती है। यह धातु एलकोहल में विलेय है। इसके द्रवणांक (३८·५°) और क्वथनांक (६९६°) पहले दिये जा चुके हैं। हवा में स्वयं जल उठती है और Rb_2O और RbO_2 ऑक्साइड बनते हैं। ठंढे पानी से ही प्रतिक्रिया करके हाइड्रौक्साइड, $RbOH$, देती है। यह अम्लों के साथ भी तीव्र प्रतिक्रिया करती है। यह धातु मिट्टी के तैल में सुरक्षित नहीं रक्खी जा सकती। सुरक्षित रखना हो तो शून्य में या हाइड्रोजन के वातावरण में इसे रखना चाहिये। पोटैसियम के समान इस में भी रेडियोऐक्टिव गुण होते हैं। यह बीटा-किरण देती है। इसका अर्ध-जीवन काल $१०^{११}$ वर्ष ठहरता है।

यौगिक—रुबीडियम के यौगिक पोटैसियम यौगिकों के समरूपक (isomorphous) हैं और पोटैसियम यौगिकों की अपेक्षा अधिकतर अधिक विलेय हैं। रुबीडियम अनेक अविलेय लवण देता है, जैसे क्लोरोप्लैटिनेट, Rb_2PtCl_6; परक्लोरेट, $RbClO_4$; सिलिकोफ्लोराइड $RbSiF_6$; ऐसिड टारट्रेट, $COOH.CH(OH).CH(OH).COORb$ इनकी विलेयतायें साथ में दी गयी सारणी में अंकित है। हैलोजनों के साथ रुबीडियम अनेक बहुहैलाइड जैसे $RbIBr_3$, $RbICl_4$ आदि देता है। रुबीडियम लवण ज्वाला को बैंगनी रंग देते हैं।

सीज़ियम, Cs.

सन् १८४६ में प्लैटनर (Plattner) ने पौलुक्स (pollux) या पौल्यूसाइट नामक खनिज का जब विश्लेषण किया, तो सब ज्ञात द्रव्यों की मात्रा निकालने पर भी योग ९२·७५ प्रतिशत रहा। ऐसी कमी क्यों रही, इस रहस्य का बहुत दिनों तक पता न चला। सन् १८६४ में पिसानी (Pisani) ने उसी खनिज का विश्लेषण करके यह पता लगाया कि जिसे प्लैटनर ने पोटैसियम समझा था, वह वस्तुतः एक भारी तत्त्व सीजियम था। सीज़ियम के परमाणुभार के हिसाब पर जो शोधन किया गया उससे प्लैटनर का विश्लेषण ठीक निकला।

सन् १८६० में बुनसन और करशॉफ ने अपने बनायें नये स्पेक्ट्रोस्कोप से यह देखा कि कुछ चश्मों के पानी में घुले पदार्थ नीले प्रान्त में कुछ नयी रेखाएँ देते हैं। उन्हों ने यह ठीक समझा कि ये रेखाएँ एक नये तत्त्व

की विद्यामानता की सूचक हैं। इस तत्त्व का नाम उन्होंने सीज़ियम दिया (सीज़ियम—आकाश नीलिमा) स्पेक्ट्रोस्कोप की सहायता से खोजा गया यह पहला नया तत्त्व था। बाद को तो रुबीडियम, थैलियम, इंडियम, गैलियम आदि अनेक नये तत्त्वों का आविष्कार इसकी सहायता से हुआ।

सीज़ियम अन्य क्षार तत्त्वों के साथ थोड़ी सी मात्रा में प्रकृति में बहुत विस्तृत है। खनिज पौल्यूसाइट (या पौलुक्स) जल युक्त सीज़ियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट है—$H_2O, 2Cs_2O. 2Al_2O_3. 9SiO_2$. इसमें ३४% CsO_2 होता है। लेपिडोलाइट में ०·०८ से ०·७२ प्रतिशत तक CsO_2 होता है। तम्बाकू में भी थोड़ा सा पाया जाता है, पर अन्य वनस्पतियाँ इसका विशेष शोषण नहीं करती हैं। पोटैसियम के अभाव में तो सीज़ियम वनस्पतिक जीवन के लिये विष का काम करता है। अन्य प्राणियों के लिये भी यह विषैला है।

निष्कर्षण—१. पौल्यूसाइट के महीन चूर्ण को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ जल ऊष्मक पर विभाजित करते हैं। इस अम्लीय विलयन को या तो ऐण्टीमनी त्रिक्लोराइड के साथ प्रतिकृत करते हैं, जिससे ऐण्टीमनी और सीज़ियम का द्विगुण क्लोराइड अवक्षिप्त हो जाता है—$3CsCl. 2SbCl_3$; अथवा दूसरी विधि में इसमें अमोनियम फिटकरी के रवे आधिक्य में डालते हैं। इसका मणिभीकरण करने पर पहले मणिभ सीज़ियम फिटकरी, $CsAl(SO^4)_2 . 12H_2O$, के आते हैं।

२. लेपिडोलाइट से—इसके महीन चूरे को कैलसियम कार्बोनेट और अमोनियम क्लोराइड के साथ गरम किया जाता है, और फिर पानी के साथ अच्छी तरह हिलाते हैं। छने विलयन को उड़ा कर गाढ़ा कर लेते हैं। इसमें फिर सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ते हैं। ऐसा करने पर कैलसियम सलफेट अवक्षिप्त हो जाता है। विलयन को फिर सोडियम कार्बोनेट से शिथिल करते हैं। जब सब कैलसियम दूर हो जाय, तो विलयन में क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड छोड़ते हैं। ऐसा करने पर रुबीडियम और सीज़ियम दोनों के क्लोरोप्लैटिनेट अवक्षिप्त हो जाते हैं। हाइड्रोजन के प्रयोग से विलयन में से प्लैटिनम का आधिक्य अवक्षिप्त कर लिया जाता है और सीज़ियम और रुबीडयम प्लैटिनिक्लोराइड विलयन में रह जाते हैं। दोनों का फिर आंशिक मणिभीकरण किया जाता है, पहले सीज़ियम के रवे आते हैं और फिर रुबीडियम के।

धातु-कर्म—(१) सब से पहले सन् १८८१ में सेटरबर्ग (Setterberg) ने सीज़ियम सायनाइड और बेरियम सायनाइड के मिश्रण के विद्युत् विच्छेदन से सीज़ियम धातु पायी। (२) सीज़ियम हाइड्रौक्साइड को निकेल के भभके में ऐल्यूमीनियम के साथ रक्ततप्त करने पर भी धातु मिलती है। (३) सीज़ियम हाइड्रौक्साइड या कार्बोनेट को हाइड्रोजन के प्रवाह में मेगनीशियम के साथ गरम करके भी इसे बना सकते हैं—$2CsOH + H_2 = 2Cs + 2H_2O$. (४) सीजियम क्लोराइड को कैलसियम के साथ गरम करके भी बनाते हैं।

$$2CsCl + Ca = CaCl_2 + 2Cs$$

गुण—शुद्ध सीज़ियम चाँदी के समान चमकने वाली श्वेत धातु है। पर बहुधा ऑक्साइड या नाइट्राइड से मिली रहने के कारण इसका रंग सुनहरा प्रतीत होता है। यह धातुओं में सब से अधिक नरम है। इसका द्रवणांक २६·५° है अर्थात् हमारे गरमी के दिनों में यह पिघल जायगी। हवा में खुली छोड़ देने पर यह शीघ्र मैली हो जाती है और अशुद्धियों के प्रभाव से पिघल जाती है अथवा आग पकड़ लेती है। ऐसा होने पर ऑक्साइड बन जाता है।—११६° के नीचे तापक्रम पर सीज़ियम और पानी की प्रतिक्रिया नहीं होती है। (रुबीडियम और पानी के लिए यह निम्नतम सीमा—१०८°, पोटैसियम के लिये—१०५° और सोडियम के लिये—६८° है)। सोडियम सब ज्ञात धातुओं की अपेक्षा अधिक सक्रिय और विद्युत् धनात्मक है। इसका परमाणु-आयतन भी सब से अधिक है। इस धातु का घनत्व १·८७ है, पर फिर भी यह पानी पर तैरता है, और शीघ्र लाल बैंगनी रंग की ज्वाला से जलने लगता है।

यौगिक—सीज़ियम के यौगिक सोडियम आदि क्षार यौगिकों के समान होते हैं। इसके हैलाइड, कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट, सलफेट, नाइट्रेट, सायनाइड आदि तैयार किये गये हैं। सीज़ियम सलफेट में बैराइटा विलयन डालकर सीज़ियम हाइड्रौक्साइड तैयार किया गया है—

$$Cs_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2Cs(OH) + BaSO_4 \downarrow$$

यह सब क्षारों से अधिक प्रबल है।

सीज़ियम ऑक्सीजन से संयुक्त होकर Cs_2O और परौक्साइड, Cs_2O_2, देता है। ये ऑक्साइड पानी के साथ हाइड्रौक्साइड देते हैं।

Cs_2O_3 और Cs_2O_4 (और संभवतः Cs_3O, Cs_4O और Cs_7O) इसके अन्य मुख्य ऑक्साइड हैं।

ऊँचे तापक्रम पर सीज़ियम हाइड्रोजन के साथ संयुक्त होकर सीज़ियम हाइड्राइड, CsH, देता है। यह नीचे तापक्रमों पर अस्थायी है और पानी के साथ उग्रता से प्रतिकृत होता है—

$$CsH + H_2O = CsOH + H_2$$

नाइट्रोजन के साथ यह नाइट्राइड, Cs_3N, और एज़ोइमाइड, CsN_3, देता है।

सीज़ियम में द्विगुण संकीर्ण लवण बनाने की क्षमता बहुत अधिक है। फलतः यह कई प्रकार के हैलोजन यौगिक देता है—CsI_3, $CsBr_3$, CsI_2Br, $CsIBr_2$, $CsFICl_3$, CsI_9। द्विक्लोरोआयोडाइड, $CsCl_2I$, इन यौगिकों में विशेष उल्लेखनीय है, यह मणिभीय स्थायी पदार्थ है।

सीज़ियम के अविलेय यौगिकों की विलेयताएँ पीछे दी जा चुकी हैं।

सीज़ियम धातु और उसके धातु संकरों का उपयोग फोटो-इलेक्ट्रिक सैल में विशेष किया जाता है। रेडियो नलियों में भी इसका प्रयोग होता है।

अमोनियम लवण

अमोनियम लवणों में और क्षार धातुओं के लवणों में बड़ी समानता है। अतः हम इनका उल्लेख यहाँ ही कर देना उचित समझते हैं। अमोनिया, NH_3, के लवण हाइड्र-ऐसिडों के साथ मिलने पर NH_4^+ मूल देते हैं जिसे " **अमोनियम** " कहा जाता है—

$$NH_3 + HCl \rightarrow [NH_4]Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

अमोनियम मूल सोडियम आदि के समान धनात्मक एक-संयोज्य है।

अमोनियम संरस (एमलगम)—जब सोडियम संरस (एमलगम) अमोनियम क्लोराइड के संसर्ग में आता है तो यह फूलने लगता है। ऐसा होने पर अमोनियम एमलगम बनता है। नम नौसादर (अमोनियम क्लोराइड) में थोड़ा सा पारा मिला कर यदि इसमें बिजली की धारा प्रवाहित करें, तो भी अमोनियम संरस बन जायगा। अमोनियम संरस का बनना इस बात का द्योतक है कि अमोनियम मूल स्थितंत्र स्थिति रखता है, यद्यपि इसके पृथक् करने की चेष्टाएँ पूरी तरह सफल नहीं हो सकी हैं।

अमोनियम फ्लोराइड, NH_4F—यह अमोनिया और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। यह श्वेत रवेदार पदार्थ है। शराब के व्यवसाय में इसका उपयोग होता है।

अमोनियम क्लोराइड, NH_4Cl—इसका पुराना नाम नवसार या नौसादर (sal ammoniac) है, और यह बहुत पुराने समय से व्यवहार में आता है। ऊँट के विष्ठा के काजल को उसमें नमक मिला कर गरम किया जाता था। ऐसा करने पर नौसादर उड़ने लगता था जिसे फिर ठंढा करके चूर्ण प्राप्त कर लेते थे। ऊँट की विष्ठा के काजल में अमोनियम कार्बोनेट रहता है—

$$(NH_4)_2 CO_3 + 2NaCl = 2NH_4Cl + Na_2 CO_3$$

अमोनियम क्लोराइड आजकल अमोनियम सलफेट के विलयन को नमक के साथ उबाल कर अथवा अमोनिया गैस को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में सोख कर बनाते हैं। इसके स्वच्छ घनाकृतिक श्वेत मणिभ होते हैं। यह १५° पर १०० ग्राम पानी में ३५ ग्राम, और १००° पर ७७ ग्राम विलेय है। गरम करने पर यह ३३७° पर उड़ने लगता है। ४००° पर इसका वाष्प-घनत्व जितना है उसके आधार पर इसका अणुभार आधे के लगभग ठहरता है। बात यह है कि ऊँचे तापक्रमों पर यह निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार विघटित होने लगता है—

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

ऊँचे तापक्रमों पर प्रसरण विधि (diffusion) द्वारा अमोनिया और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की वाष्पें अलग अलग की जा सकती हैं।

अमोनियम सलफेट, $(NH_4)_2 SO_4$—इसका उपयोग खाद के रूप में बहुत होता है। कोयले के भभके के बाद जो द्रव बच रहता है उसमें अमोनियम लवण होते हैं। इनको चूने से प्रतिकृत करते हैं। ऐसा करने पर जो अमोनिया निकलती है उसे गन्धक के तेज़ाब में सोख लेते हैं। अथवा कभी कभी तपाये हुए जिप्सम ($CaSO_4$) को पानी में छितराते हैं, और अमोनिया गैस और कार्बन द्विऑक्साइड इसमें प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर कैलसियम कार्बोनेट का जो अवक्षेप आता है, छान कर अलग कर देते हैं। विलयन में से अमोनियम सलफेट के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 \downarrow$$

हमारे देश में टाटा आदि के लोहे के कारखानों में अमोनियम सलफेट भी बनता है। पर अब यह पहले की अपेक्षा कम बनने लगा है। सन् १६३१ में १२११३ टन था, सन् १६३२ में ६४७४ टन ही। विदेश से भी यह लवण बहुत आता है।

अमोनियम सलफाइड, NH_4HS, और, $(NH_4)_2S$—जब अमोनिया के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाती है तब अमोनियम हाइड्रोसलफाइड, NH_4HS, बनता है। पर यदि अमोनिया अधिक हो और तापक्रम—१८° के निकट हो, तो अमोनियम सलफाइड, $(NH_4)_2S$, के नीरंग मणिभ प्राप्त होते हैं। यदि अमोनिया के विलयन में गन्धक पुष्प आलत (suspend) कर दिये जायं, और फिर हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय, तो पीला अमोनियम बहुसलफाइड, $(NH_4)_2S_2$, प्राप्त होता है, जिसका उपयोग विश्लेषणात्मक परीक्षण में (आर्सेनिक, एण्टीमनी, और वंग के परीक्षण में) किया जाता है।

$3(NH_4)_2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_3$ अमोनियम थायोआर्सेनाइट

$3(NH_4)_2S + As_2S_5 + 4(NH_4)_3AsS_4$ थायोआर्सीनेट

$[(NH_4)_2S + S] + SnS = (NH_4)_2SnS_3$ थायोस्टैनेट

$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3SbS_4$ थायोऐंटीमनेट

इस प्रकार के लवण आर्सेनिक, एंटीमनी और वंग के सलफाइडों के साथ बनते हैं, जो सब विलेय हैं।

अमोनियम कार्बोनेट, $(NH_4)_2CO_3$—यदि दो भाग खड़िया का १ भाग अमोनियम क्लोराइड या सलफेट के साथ ऊर्ध्वपात (sublime) किया जाय तो अमोनियम कार्बोनेट बनेगा जिसकी वाष्पों को सीसे के कमरों में ठंढा किया जाता है—

$$2NH_4Cl + CaCO_3 = (NH_4)_2CO_3 \uparrow + CaCl_2$$

अमोनियम कार्बोनेट का पानी में जो विलयन होता है, उसमें अमोनियम कार्बेमेट भी रहता है—

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_2COONH_4 + H_2O$$

यह कार्बेमिक ऐसिड, NH_2COOH, का अमोनियम लवण है—

$CO\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}$ $CO\begin{matrix}\diagup NH_4 \\ \diagdown OH\end{matrix}$

कार्बनिक ऐसिड कार्बनिक ऐसिड

अमोनियम सायनाइड, NH_4CN—अमोनियम क्लोराइड को पोटैसियम फेरोसायनाइड के साथ गरम करने पर यह बनता है—

$$2NH_4Cl + K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + 2NH_4CN + 2FeCl_2$$

अथवा मरक्यूरिक सायनाइड और अमोनियम क्लोराइड के योग से बनता है—

$$Hg(CN)_2 + 2NH_4Cl = 2NH_4CN + HgCl_2$$

यह पानी और एलकोहल दोनों में विलेय है, और प्रबल विष है।

अमोनियम सायनेट, NH_4CNO—यदि अमोनियम क्लोराइड और पोटैसियम सायनेट के विलयनों को गरम किया जाय तो विलयन में अमोनियम सायनेट बनेगा—

$$KCNO + NH_4Cl = NH_4CNO + KCl$$

पर यह यौगिक शीघ्र ही अणु-आन्तरिक परिवर्त्तन कर लेता है, और यूरिआ बन जाता है—

$$NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$$

वूहर (Wohler) ने इस विधि से सर्व प्रथम एक ऐसे कार्बनिक पदार्थ का संश्लेषण किया जो प्रकृति में पाया जाता था। इस प्रयोग ने रसायन-जगत् में एक नया संश्लेषण युग प्रारंभ कर दिया।

यदि पीले अमोनियम सलफाइड के विलयन को हाइड्रोसायनिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय तो **अमोनियम थायोसायनेट**, NH_4CNS, बनेगा—

$$(NH_4)_2S_2 + HCN \rightarrow NH_4CNS + NH_4SH$$

अमोनियम नाइट्राइट, NH_4NO_2 —यह पदार्थ बहुत अस्थायी है। यदि अमोनियम क्लोराइड और सोडियम नाइट्राइट के विलयनों को मिलाकर गरम किया जाय तो नाइट्राइट शीघ्र विभाजित हो जाता है और नाइट्रोजन निकलता है—

$$NH_4Cl + NaNO_2 = NaCl + NH_4NO_2$$
$$= NaCl + N_2 + 2H_2O$$

पर यदि दोनों के मिले विलयन को बहुत ठंढा किया जाय, और शून्य में उड़ाया जाय तो अमोनियम नाइट्राइट के मणिभ मिलेंगे।

आर्सीनियस ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से निकली लाल गैसों को यदि अमोनिया में या ठोस अमोनियम कार्बोनेट में ठंढे तापक्रम पर शोषित किया जाय, तो भी अमोनियम नाइट्राइट बनेगा। यह विस्फोटक जलग्राही ठोस पदार्थ है।

अमोनियम नाइट्रेट, NH_4NO_3—नाइट्रिक ऐसिड और अमोनिया के योग से अथवा अमोनियम सलफेट और सोडियम नाइट्रेट की विनिमय प्रतिक्रिया से यह बनता है—

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaNO_3 = 2NH_4NO_3 + Na_2SO_4$$

इसके नीरंग मणिभ कई आकार के होते हैं। १५° पर १०० ग्राम पानी में यह १०६ ग्राम घुलता है। गरम किये जाने पर नाइट्रस ऑक्साइड देता है—

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

अमोनियम फॉसफेट—अमोनियम फॉसफेट, $(NH_4)_2HPO_4$ और $(NH_4)H_2PO_4$, शक्कर के साफ करने में और अग्निजित् (fireproof) कपड़ों के तैयार करने में प्रयुक्त होते हैं। सोडियम अमोनियम हाइड्रोजन फ़ासफेट, $Na.NH_4.H.PO_4.4H_2O$, माइक्रोकॉस्मिक लवण कहलाता है। फॉसफोरिक ऐसिड के विलयन के तीन हिस्से करते हैं। पहले हिस्से को कास्टिक सोडा से, और दूसरे को अमोनिया से शिथिल कर लेते हैं। ऐसा करने पर (१) Na_3PO_4, (२) $(NH_4)_3PO_4$ और (३) H_3PO_4 तीनों अलग अलग मिले। तीनों के विलयनों को साथ मिला कर यदि उड़ाया जाय तो माइक्रोकॉस्मिक लवण के मणिभ मिलेंगे। यह लवण ६ ग्राम अमोनियम क्लोराइड और ३६ ग्राम मामूली सोडियम फॉसफेट, Na_2HPO_4, को साथ साथ थोड़े से गरम पानी में घोलने पर भी मिलेगा। सोडियम क्लोराइड का अवक्षेप आयेगा जिसे छान कर अलग किया जा सकता है—

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaNH_4HPO_4 + NaCl$$

मेगनीशियम आदि लवणों के अवक्षेपण में इसका प्रयोग-रसायन में उपयोग होता है।

अमोनियम द्विक्रोमेट, $(NH_4)_2Cr_2O_7$—कैलसियम क्रोमेट में अमोनियम कार्बोनेट मिलाकर अमोनियम क्रोमेट का विलयन मिलता है—

$$CaCrO_4 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2CrO_4 + CaCO_3$$

इसमें सलफ्यूरिक ऐसिड डालने पर क्रोमेट द्विक्रोमेट में परिणत हो जाता है।

$$2(NH_4)_2CrO_4 + H_2SO_4 = (NH_4)_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2SO_4$$

यह गहरे लाल रंग का मणिभीय पदार्थ होता है। इसे गरम करने पर नाइट्रोजन निकलता है, और क्रोमिक ऑक्साइड भी। अँधेरे में गरम करने पर मणिभों में से रोशनी निकलती प्रतीत होगी।

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

अमोनियम क्लोरेट और परक्लोरेट—अमोनियम क्लोरेट, NH_4ClO_3, प्रबल विस्फोटक है, पर परक्लोरेट, NH_4ClO_4, अधिक स्थायी है। २००° तक गरम करने पर यह आग पकड़ लेता है और पीली ज्वाला निकलती है—

$$2NH_4ClO_4 = N_2 + Cl_2 + 4H_2O + 2O_2$$

अमोनियम मॉलिबडेट, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$—मॉलिबडीनम का खनिज, मालिबडनाइट, MoS_2, जब हवा में भूना जाता है, तो मॉलिबडनम त्रिऑक्साइड बनता है। इसे अमोनिया में घोल कर अमोनियम मॉलिबडेट, $(NH_4)_2MoO_4$, बनाते हैं, पर इसके जो मणिभ जमते हैं वे अधिक संकीर्ण है, जैसा कि ऊपर दिये गये सूत्र से स्पष्ट है। नाइट्रिक ऐसिड की उपस्थिति में अमोनियम मॉलिबडेट फॉसफेटों के साथ पीला अवक्षेप देता है जो $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3.2HNO_3.H_2O$ का होता है। यह अवक्षेप क्षारीय विलयनों में विलेय है। आर्सीनेट के साथ भी ऐसा ही अवक्षेप आता है।

अमोनियम मूल—NH_4—गैस अमोनिया ऐसिडों के साथ जो लवण बनाती है, उन्हें लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने अमोनिया-ऐसिड योग माना था। इस आधार पर ड्यूमा (Dumas) ने अमोनियम क्लोराइड का

सूत्र $NH_3.HCl$ समझा। डेवी (Davy) ने १८०८ में यह धारणा प्रस्तुत की कि ऐसे लवणों में अमोनियम मूल, NH_4^+, रहता है जो क्षारीय मूलों के समान है।

सन् १८०८ में सीबेक (Seebeck) और बर्ज़ीलियस (Berzelius) ने सोडियम संरस (एमलगम) के समान अमोनियम संरस बनाया जिसका उल्लेख हम आरंभ में कर चुके हैं। यह संरस पानी के संसर्ग से हाइड्रोजन और अमोनिया देता है—

$$2NH_4 \rightarrow 2NH_3 + H_2$$

ऐसा मालूम होता है कि इस उपर्युक्त प्रतिक्रिया के अनुसार अमोनियम मूल का विभाजन हो गया है। डेवी ने पोटैसियम संरस और अमोनियम क्लोराइड के योग से भी अमोनियम बनाया—

$$NH_4^+ Cl + K = KCl + NH_4^+$$
$$NH_4^+ + Hg = [NH_4^+, Hg]$$

अमोनियम संरस के समान ही फाइल (Pfeil) और लिपमन (Lippman) ने चतुः मेथिल अमोनियम क्लोराइड, $N(CH_3)_4Cl$ और पारे के साथ भी संरस तैयार किया। यह याद रखना चाहिये कि एनिलिन के लवण इस प्रकार के एमलगम नहीं देते।

सन् १९२१ में श्लूबक (Schlubach) और बेलौफ (Ballauf) ने यह देखा कि यदि द्रव अमोनिया में सोडियम का नीला विलयन द्रव अमोनिया में अमोनियम आयोडाइड के विलयन में डाला जाय तो एक नीरंग विलयन मिलता है। इन लोगों की धारणा है कि विलयन में मुक्त अमोनियम मूल (NH_4^+) है। यह—४०° के नीचे स्थायी है, पर ऊँचे तापक्रम पर हाइड्रोजन और अमोनिया में विभाजित हो जाता है।

ऋणाणु पद्धति पर अमोनियम का अणु निम्न प्रकार चित्रित किया जाता है (५ ऋणाणु नाइट्रोजन बाहरी कक्ष में, और १ ऋणाणु प्रत्येक हाइड्रोजन का)—

```
   H
H:N̈:
   Ḧ
```

इस प्रकार नाइट्रोजन ऋणाणुओं का एक युग्म खाली रहता है। इस एकाकी युग्म (lone pair) से हाइड्रोजन आयन (H^+) संयुक्त होकर अमोनियम मूल बनता है—

$$\begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{N}: & \\ & \ddot{H} & \end{matrix} + H^+ \rightarrow \left[\begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{N} & :H \\ & \ddot{H} & \end{matrix} \right]^+$$

हाइड्रोजन आयन की धनात्मक एकसंयोज्यकता अमोनियम मूल को प्राप्त होती है। सम्पूर्ण मूल को चतुष्फलक (tetrahedron) समझा जा सकता हैं जिसके चारो कोनों पर चार हाइड्रोजन हैं और नाइट्रोजन केन्द्र में है, यदि चारों हाइड्रोजन चार भिन्न मूलों द्वारा स्थापित कर दिये जांय तो सम्पूर्ण अणु असमसंगतिक (assymetric) हो जाता है और ध्रुवन घूर्णत्व (optical activity) प्रदर्शित करेगा। मिल्स (Mills) और वैरेन (Warren) ने N ($र_1$, $र_2$, $र_3$, $र_4$) य की भाँति के जो यौगिक बनाये हैं वे इसी प्रकार के है।

प्रश्न

१. क्षारीय तत्त्व कौन कौन से हैं ? लीथियम अपने समूह के अन्य तत्त्वों से किस बात में भिन्न है ?

२. अयस्क या खनिजों से लीथियम धातु कैसे तैयार करोगे ?

३. कास्टिक सोडा बनाने की विधियाँ लिखो।

४. सोडियम बनाने की कास्टनर विधि क्या है ? इस धातु के मुख्य गुण लिखो और बताओ कि इसके उपयोग क्या क्या हैं ? (पंजाब १९२२)

५. क्रोमियम खनिजों से पोटैसियम द्विक्रोमेट कैसे तैयार किया जाता है ? इस पदार्थ का प्रयोगशालाओं में क्या उपयोग होता है ? (प्रयाग १९३७, १९४०)

६. सोडियम थायोसलफेट के बनाने की विधि, उसके गुण एवं उसके उपयोगों का हाल लिखो।

७. अमोनियम सायनेट कैसे बनायेंगे ? इससे यूरिया कैसे बनता है ?

८. पोटैसियम लवण बहुधा किन पदार्थों से तैयार किये जाते हैं? पोटैसियम कार्बोनेट, कास्टिक पोटाश और पोटैसियम नाइट्रेट व्यापारिक मात्रा में कैसे तैयार करते हैं? (पंजाब १९२४)

९. सोडियम कार्बोनेट बनाने की सौलवे-अमोनिया-सोडा विधि क्या है?

१०. $KClO$, $KClO_3$ और K_2PtCl_6 कैसे बनाओगे? पूरे समीकरण लिखो।

११. सोडियम बाइकार्बोनेट, लीथियम बाइकार्बोनेट और मेगनीशियम बाइकार्बोनेट की तुलना करो।

१२. अमोनियम सलफाइड कैसे बनाओगे? पीला अमोनियम सलफाइड क्या है? इसका विश्लेषण-रसायन में क्या उपयोग है?

१३. क्षार तत्त्व अच्छे अपचायक हैं? इसके उदाहरण दो।

अध्याय १०

प्रथम समूह के तत्व (२)—ताँबा, चाँदी, सोना

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग के प्रथम समूह के ख-उपसमूह में तीन तत्त्व हैं—ताँबा, चाँदी और सोना। ये तीनों तत्त्व तीन बृहत् श्रेणियों के सदस्य हैं। इन्हें ८ वें समूह के त्रिक् तत्त्वों के साथ सम्बन्धित समझना चाहिये—ताँबे के पूर्व का तत्त्व ८ वें समूह का निकेल है, चाँदी के पूर्व का तत्त्व पैलेडियम है और सोने के पूर्व का प्लैटिनम है। यह स्पष्ट है कि ताँबे के गुण निकेल से, चाँदी के पैलेडियम से और सोने के प्लैटिनम से बहुत मिलते जुलते हैं—

८ वाँ समूह			१ ले समूह का ख-उपसमूह
लोहा,	कोबल्ट,	निकेल	ताँबा
२६	२७	२८	२९
रुथेनियम,	रोडियम,	पैलेडियम	चाँदी
४४	४५	४६	४७
ऑसमियम,	इरीडियम,	प्लैटिनम	सोना
७६	७७	७८	७९

पहले समूह के क्षार तत्त्वों के पूर्व संविभाग में शून्य समूह की गैसें थीं, पर ख-उपसमूह के तत्त्वों के पूर्व ८वें समूह की धातुयें हैं। इससे स्पष्ट है कि क-उपसमूह और ख-उपसमूह के तत्त्वों में कितना अन्तर होगा।

ख-उपसमूह के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम—क-उपसमूह और ख-उपसमूह के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम भिन्न-भिन्न है, यह बात गत अध्याय में स्पष्ट की जा चुकी है। हम ताँबे, चाँदी और सोने के उपक्रम को यहाँ देंगे—

Cu—ताँबा (२९)—१s^{२}, २s^{२}, २p^{६}, ३s^{२}, ३p^{६}, ३d^{१०}, ४s (क्यूप्रस)

या ...१s^{२}, २s^{२}, २p^{६}, ३s^{२}, ३p^{६}, ३d^{९}, ४s^{२} (क्यूप्रिक)

Ag—चाँदी (४७)—१s^{२}, २s^{२}, २p^{६}, ३s^{२}, ३p^{६}, ३d^{१०}, ४s^{२}, ४p^{६}, ४d^{१०}, ५s

Au—सोना (७९)—१s^{२}, २s^{२}, २p^{६}, ३s^{२}, ३p^{६}, ३d^{१०}, ४s^{२}, ४p^{६},
४d^{१०}, ४f^{१४}, ५s^{२}, ५p^{६}, ५d^{१०}, ६s (औरस)

या—१s^{२}, २s^{२}, २p^{६}, ३s^{२}, ३p^{६}, ३p^{१०}, ४s^{२}, ४p^{६}, ४d^{१०},
४f^{१४}, ५s^{२}, ५p^{६}, ५d^{८}, ६s^{२}, ६p (औरिक)

ताँबे के यौगिक क्यूप्रस और क्यूप्रिक होते हैं जिनमें ताँबे की संयोज्यता क्रमशः १ या २ है; सोने के यौगिक भी औरस और औरिक हैं, और इनकी संयोज्यता क्रमशः १ और ३ है। यहाँ ऋणाणु उपक्रम जो दिया गया है, वह दोनों प्रकार की संयोज्यताओं के आधार पर है। ताँबे और निकेल के उपक्रमों की तुलना के लिये हम निकेल का ऋणाणु-उपक्रम भी नीचे देते हैं—

Ni—निकेल (२८)—१s², २s², २p⁶, ३s², ३p⁶, ३d⁹, ४s (निकेलस)

या ...१s², २s², २p⁶, ३s², ३p⁶, ३d⁸, ४s² (निकेलिक)

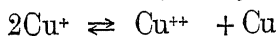
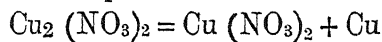
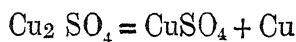
इन उपक्रमों से स्पष्ट है कि निकेल के ३d कक्ष में एक और ऋणाणु जोड़ देने से ताँबे के परमाणु का कक्ष तैयार हो जाता है। संविभाग में २१ वें तत्त्व स्कैंडियम से लेकर २८ वें तत्त्व निकेल तक, सब में बाहरी उपक्रम $3d^{य}$ 4s अथवा $3d^{य-1}\ 4s^2$ है, यही उपक्रम ताँबे का भी है। इस समूह के तत्त्वों की विशेषता है कि उनकी संयोज्यता परिवर्तनशील है—१ या ३, और ताँबे में १ या २। निकेल के यौगिकों के समान ताँबे के यौगिक भी रंगीन होते है—इनमें नीला या कुछ हरा रंग होता है।

निकेलस यौगिक जैसे $NiCl_2$ आयनीकरण के बाद, Ni^{++}, देते हैं, जिनके बाह्यतम कक्ष में $3d^8$ ऋणाणु हैं। यह संख्या आर्गन की $3d^{10}$ संख्या से भिन्न है, अतः निकेलस के यौगिक अनुचुम्बकीय (paramagnetic) हैं। क्यूप्रस यौगिक में जैसे CuCl में, Cu^+ के बाह्यतम कक्ष में, $3d^{10}$ ऋणाणु हैं जो आर्गन के समान हैं। अतः क्यूप्रस यौगिक प्रतिचुम्बकीयता (diamagnetism) प्रदर्शित करते हैं। पर क्यूप्रिक आयन, Cu^{++}, के बाह्यतम कक्ष में $3d^9$ ऋणाणु हैं, अतः इसमें निकेलस यौगिकों के समान अनुचुम्बकीयता है।

ताँबे के समूह के तत्त्वों की विशेषतायें—जैसा कहा जा चुका है, ताँबे की दो भिन्न संयोज्यतायें हैं, १ और २ ($3d^{10}\ 4s \rightarrow 3d^{10}$; और $3d^9,\ 4s^2 \rightarrow 3d^9$)। इनमें क्रमशः १ और २ ऋणाणु पृथक् हो जाते हैं। इस प्रकार के यौगिक क्यूप्रस और क्यूप्रिक कहलाते हैं। पर क्यूप्रस आयन क्यूप्रिक बनने की चेष्टा करती रहती है, और कुछ ताम्र धातु बन जाती है—

$$2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + Cu$$

अतः बहुत घुलने वाले क्यूप्रस लवण अस्थायी होते हैं जैसे क्यूप्रस सलफेट, फ्लोराइड या नाइट्रेट। ये शीघ्र विभाजित होकर क्यूप्रिक लवण और ताँबा धातु देते हैं—

$$Cu_2SO_4 = CuSO_4 + Cu$$
$$Cu_2(NO_3)_2 = Cu(NO_3)_2 + Cu$$

अतः यह स्पष्ट है कि क्यूप्रस श्रेणी के वे ही लवण स्थायी होंगे जिनकी विलेयता बहुत कम हो जैसे क्यूप्रस क्लोराइड, क्यूप्रस आयोडाइड या क्यूप्रस सायनाइड अथवा इसी कारण क्यूप्रस लवण बहुत शीघ्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, हाइड्रोसायनिक ऐसिड या अमोनियम हाइड्रौक्साइड में घुल कर संकीर्ण आयन बनाते हैं।

चाँदी के यौगिक बहुधा एक-संयोज्यक होते हैं और अधिक संयोज्यता नहीं प्रकट करते। अपवाद रूप से ही सिलवर परौक्साइड, AgO, और आर्जेण्टिक नाइट्रेट (ओज़ोन और सिलवर नाइट्रेट के नाइट्रिक ऐसिड की उपस्थिति में योग करने से)—$Ag(NO_3)_2$—पाये गये हैं। आर्जेण्टिक फ्लोराइड, AgF_2, और कुछ सवर्ग यौगिक, जैसे $[Ag(py)_4](NO_3)_2$ पाये गये हैं जिनमें चाँदी की संयोज्यता २ है—(py से अभिप्राय पिरीडिन से है)।

सोने की संयोज्यता १ और ३ है। विलेय औरस यौगिक औरस आयन, Au^+ ($5d^{10}, 6s \rightarrow 5d^{10}$) देते हैं, ये अस्थायी हैं और शीघ्र औरिक आयन और स्वर्ण धातु में परिणत हो जाते हैं—

$$3Au^+ \rightleftharpoons 2Au + Au^{+++}$$

इस प्रकार गरम पानी के योग से औरस क्लोराइड सोना और औरिक क्लोराइड देता है—

$$3AuCl = 2Au + AuCl_3$$

सोने के भी अनेक संकीर्ण यौगिक बनते हैं। इस बात में ये यौगिक प्लैटिनम यौगिकों के समान हैं। औरिक क्लोराइड या क्लोर-औरिक ऐसिड प्लैटिनिक क्लोराइड या क्लोरप्लैटिनिक ऐसिड के समान है। दोनों एमिनों के योग से मणिभीय पदार्थ देते हैं।

क-उपसमूह और ख-उपसमूह के तत्त्वों की तुलना—गत अध्याय में भी यह बात स्पष्ट की जा चुकी है कि क्षार तत्त्वों में ताँबा समूह के तत्त्वों से अधिक भिन्नता है। फिर भी यह स्पष्ट है कि यदि दूसरे समूह के ख-उपसमूह के तत्त्वों, जस्ता, कैडमियम और पारे को दूसरे समूह में रक्खा जा सकता है, तो ताँबा, चाँदी और सोने को पहले समूह में ही स्थान मिलना चाहिये।

क-उपसमूह क्षार तत्त्व	ख-उपसमूह ताँबा, चाँदी, सोना
समानतायें	
१. न्यूनतम संयोज्यता १ है।	न्यूनतम संयोज्यता १ है, चाँदी तो निश्चयात्मक रूप से १ संयोज्यता के स्थायी यौगिक देती है।
२. घ$_2$ SO_4. Al_2 $(SO_4)_3$. $24H_2O$ की भाँति की फिटकरियाँ बनती हैं।	Ag_2 SO_4. Al_2 . $(SO_4)_3$. $24H_2O$ पोटाश फिटकरी के समान ही है।
३. तत्त्वों में प्रबल क्षारता है।	Ag_2O में भी थोड़ी सी क्षारता है।
भिन्नतायें	
१. ये तत्त्व मुक्त रूप में प्रकृति में नहीं मिलते।	ये तत्त्व मुक्त रूप में भी प्रकृति में पाये जाते हैं।
२. तत्त्व बड़े क्रियाशील हैं, अंतिम तत्त्व सीज़ियम सब से अधिक क्रियाशील है।	ये तत्त्व शीघ्र क्रिया नहीं करते। अन्तिम तत्त्व स्वर्ण सब से कम क्रियाशील है।
३. इनके ऑक्साइड प्रबल क्षार देते हैं, और पानी में विलेय हैं।	ये ऑक्साइड क्षारीय विलयन नहीं देते। ऑक्साइड बहुत कम घुलते हैं।
४. ये तत्त्व पानी, अम्ल और हवा के साथ विस्फोट-पूर्वक प्रतिक्रिया करते हैं।	ताँबे पर इनका धीरे धीरे प्रभाव होता है, चाँदी पर और भी धीरे और सोने पर प्रभाव नहीं होता।
५. हलके और नरम हैं और तार अच्छे नहीं खिंच सकते।	भारी, कठोर, और ऐसे हैं कि तार खिंच सकते हैं। घनवर्धनीय भी हैं। इसीलिये धातुओं के व्यवसाय में बहुत काम आते हैं।
६. ये तत्त्व संकीर्ण यौगिक नहीं बनाते।	ये तत्त्व बहुधा संकीर्ण आयनों के भाग बन जाते है—$Cu(NH_3)_4^{++}$, $Ag(CN)_2^-$ और $[AuCl_4]^-$ आदि।
७. इन तत्त्वों की लवणों में संयोज्यता बहुधा १ होती है। विद्युत् धनात्मकता अधिक है। $Li < Na < K < Ru < Cs$	इनकी संयोज्यतायें भिन्न भिन्न होती हैं—१, २ और ३। विद्युत् धनात्मकता हाइड्रोजन से कम है। $Cu < Ag < Au$.

ताँबे के समूह के तत्त्व—ताँबे के तत्त्वों का पारस्परिक सम्बन्ध भी क्रमशः परिवर्त्तित होता जाता है। इसके भौतिक गुण नीचे की सारणी में दिये जाते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
२९	ताँबा	Cu	६३·५७	८·९३	१०८५°	२३१०°	०·०९३६
४७	चाँदी	Ag	१०७·८८	१०·५	९६२°	१९५५°	०·०५६
७९	सोना	Au	१९७·२	१९·३२	१०६३°	२५३०°	०·०३०३

इस सारणी में दिये गये अंकों से स्पष्ट है कि ज्यों ज्यों परमाणु-भार बढ़ता जाता है, धातु का घनत्व भी क्रमशः बढ़ता जाता है, पर आपेक्षिक ताप क्रमशः घटता जाता है। द्रवणांकों और क्वथनांकों में कोई निश्चित क्रम दिखायी नहीं देता।

ताँबे की अपेक्षा चाँदी अधिक राजसी है, और सोना तो बहुत ही राजसी धातु है। ताँबे की घनवर्धनीयता और तन्यता चाँदी और सोने की तुलना में कम है। ताँबे पर हलके और सान्द्र दोनों प्रकार के अम्लों का शीघ्र प्रभाव पड़ता है—दही और साधारण खटाई से ही ताँबे के बर्तन हरे या नीले पड़ जाते हैं, पर चाँदी पर प्रभाव बहुत धीरे धीरे होता है और सोना तो केवल अम्लराज (aqua regia) में या उन विलयनों में जिनमें नवजात क्लोरीन हो, घुलता है। ताँबे के लवण ताम्रस और ताम्रिक होते हैं जिनमें संयोज्यता १ और २ होती है। चाँदी के लवणों में संयोज्यता अधिकतर १ ही देखने में आती है। सोने के दो क्लोराइड होते हैं—$AuCl$ और $AuCl_3$ जिनकी संयोज्यतायें १ और ३ हैं। ये क्लोराइड अधिकतर संकीर्ण रूप में रहते हैं—क्लोरऔरस ऐसिड, $HAuCl_2$ और क्लोरऔरिक ऐसिड, $HAuCl_4$। स्पष्टतः जितने यौगिक ताँबे के पाये जाते हैं, उतने चाँदी और सोने के नहीं। सोने के तो थोड़े से ही उल्लेखनीय यौगिक हैं।

ताँबा या ताम्र, कॉपर (Cu)

[Copper]

अति प्राचीन समय से मनुष्य ताँबे से परिचित रहा है। ताँबे के बहुत पुराने सिक्के हमारे देश में मिलते हैं। ताँबे के खनिजों से ताँबा आसानी से निकाला जा सकता है, इसी लिये सभ्यता के आरम्भ से ही हमें इस धातु से परिचय रहा है। चाँदी और सोना भी खनिज पदार्थों से आसानी से निकाले जा सकते है। प्रकृति में ये मुक्त अवस्था में भी पाये जाते हैं। इस दृष्टि से ताँबा, चाँदी और सोना सभी सभ्य जातियों के सिक्कों में काम आते रहे हैं। यह अद्भुत बात है कि सिक्कों की ये तीनों धातुयें मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में एक ही उपसमूह में स्थान पा रही हैं। पुरानी विधि ताँबा प्राप्त करने की बड़ी आसान थी—मैलेकाइट नामक हरे अयस्क की ढेरी कोयले के साथ लगाते थे और गरम कर देते थे। ऐसा करने पर ताँबा प्राप्त हो जाता था—

$$CuCO_3 = CuO + CO_2$$
$$2CuO + C = 2Cu + CO_2$$

गला हुआ ताँबा भी बह कर नीचे आ जाता था।

ताँबे के अयस्क और खनिज—कुछ दिनों पूर्व तक दक्षिण भारत, राजपूताने और हिमालय के बहुत से स्थलों (कूलू, गढ़वाल, नैपाल, सिकिम, भूटान) में ताँबे की भट्ठियाँ काम करती रही हैं। सिंहभूमि प्रान्त में ८० मील लंबी ताँबे के अयस्क की एक श्रेणी है। धारवार में भी थोड़ा सा ताँबा होता है। सिंहभूमि में सन् १९२० से कारडोबा कॉपर कम्पनी ने मैलेकाइट और क्यूप्राइट, Cu_2O, अयस्कों से ताँबा निकालना आरम्भ किया। सन् १९१४ में ६३०० दीर्घटन ताँबा बनाया गया।

ताँबे के मुख्य अयस्क या खनिज निम्न हैं—

(१) **चैलकोपाइराइट या कॉपर पाइराइटीज़** (ताम्र माक्षिक) —Cu_2S, Fe_2S_3, या $CuFeS_2$.

(२) **मैलेकाइट**, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$

(३) **ऐज़्यूराइट**, $2CuCO_3 . Cu (OH)$

(४) **ऐटेकेमाइट**, $Cu_2 . 3Cu (OH)_2$

(५) **बोर्नाइट**, $Cu_2S . CuS . FeS$

धातुकर्म

खानों से निकली कच्ची धातु में बहुत से ऐसे पदार्थ भी मिले रहते हैं जो वस्तुतः ताँबे के खनिज नहीं हैं। इन पदार्थों को यथाशक्ति अलग कर देना आवश्यक है। इस प्रतिक्रिया को अयस्क की दरेसी या अयस्क का मूल शोधन (ore dressing) कहते हैं। ताँबे के अयस्क कुछ उपचित या ऑक्सीकृत अवस्था में मिलते हैं—ये ऑक्साइड अयस्क सापेक्षतः हलके होते हैं और सलफाइड अयस्क इतने भंगुर होते हैं, कि आर्द्र विधियों (wet method) द्वारा अयस्क का मूल शोधन कठिन हो जाता है, और बहुत सा अयस्क व्यर्थ फिंक जाता है। सलफाइड अयस्कों के साथ प्लावन विधियां (flotation) सफल रही हैं। इस प्लावन विधि में अयस्क को महीन पीसा जाता है और फिर पानी में छोड़ा जाता है। इस पानी में थोड़ा सा तेल (तारपीन का) और थोड़ा सा सोडियम कार्बोनेट छोड़ देते हैं। फिर हवा के प्रवाह से ज़ोरों से खलभलाते हैं। ऐसा करने पर अयस्क का पथरीला भाग तो नीचे बैठ जाता है और शुद्ध अयस्क फेन के साथ ऊपर उठ आता है।

ताँबा निकालने की आर्द्र विधियां—इन आर्द्र विधियों में धातु के अयस्क को किसी विलेय लवण में परिवर्त्तित करते हैं। और फिर विलयन में लोहा छोड़ कर और विलयन के विद्युत्-विच्छेदन से ताँबा धातु प्राप्त करते हैं।

(१) **सलफ़ेट-जारण विधि** (Sulphate Roasting)—अयस्क को दीपक-भट्टी (reverberatory furnace) में न्यून तापक्रम पर सावधानी से तपाया जाता है। ऐसा करने पर ताम्र सलफाइड सलफेट में परिणत हो जाता है—

$$Cu_2S + 5O = CuSO_4 + CuO$$

अयस्क में थोड़ा सा लोह माक्षिक भी मिला होता है। जारण करते समय यह पहले तो सलफेट में परिणत होता है जो फिर गन्धक त्रिऑक्साइड गैस देता है। यह गैस भी ताम्र के ऑक्साइड को सलफेट में परिणत करने में सहायक होती है—

$$FeS_2 + 6O = FeSO_4 + SO_2$$

$$2FeSO_4 + O = Fe_2O_3 + 2SO_3$$

$$CuO + SO_3 = CuSO_4$$

बात यह है कि फेरस सलफेट की अपेक्षा ताम्र सलफेट अधिक ऊँचे तापक्रम पर विभाजित होता है।

इस प्रकार जारण द्वारा जो ताम्र सलफेट बना उसे हौज़ों में घोल लिया जाता है और फिर इसमें लोहे के छीलन या छीजन (scraps.) डाल कर ताँबा अवक्षिप्त कर लिया जाता है—

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

(२) क्लोराइड-जारण विधि (Chloridising Roasting)—ताम्र लोहमाक्षिक (pyrites) में सैंधा नमक मिलाते हैं, और फिर जारण करते हैं। ऐसा करने पर ताम्र माक्षिक पहले तो ताम्र सलफेट में परिणत होता है, पर तत्काल ही इसका क्लोराइड बन जाता है—

चित्र ५७—ताँबा तैयार करने की क्षेपक भट्टी

$$Cu_2S + 5O = CuSO_4 + CuO$$

$$CuSO_4 + 2NaCl = CuCl_2 + Na_2SO_4$$

अथवा—

$$Cu_2S + 2NaCl + 5O = CuCl_2 + CuO \; Na_2SO_4$$

साथ में जो ताम्र का ऑक्साइड बनता है वह भी लोहे के माक्षिक के जारण से निकले हुये गन्धक त्रिऑक्साइड द्वारा ताम्र के सलफेट में परिणत हो जाता है जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है।

इस प्रकार ताम्र के क्लोराइड का जो विलयन मिलता है उसमें लोहे का छीजन डाल कर पूर्ववत् ताँबा प्राप्त कर लेते हैं।

(३) रिओ टिंटो विधि (Rio Tinto)—इस विधि में १ लाख टन माक्षिक का ढेर हौज़ों में हवा और पानी में खुला पड़ा रहता है। बहुत दिनों पड़े रहने पर सलफाइड अयस्क सलफेट में परिणत हो जाता है। लोह सलफेट और सलफ्यूरिक ऐसिड भी साथ साथ बनता है। इन हौज़ों से बहे पानी का रंग पीत-हरित होता है। इस पानी में ही यदि लोहे का छीजन छोड़ दिया जाय तो ताँबा अवक्षिप्त हो जायगा।

(४) गन्धक के तेज़ाब से भिगो कर या तर कर (Bathing process)—इस विधि में जिन हौज़ों का व्यवहार किया जाता है वे सीमेंट-कंकरीट के बने होते हैं और उनके पेंदे काठ के होते हैं। यहाँ माक्षिक के ढेरों को सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ तर किया जाता है। इस प्रकार ताम्र के सल्फेट का विलयन मिलता है। इसके विलयन का विद्युत् विच्छेदन करने पर ताँबा मिलता है—

$$H_2SO_4 + O_2 \uparrow \leftarrow SO_4 \leftarrow SO_4^{--} \leftarrow CuSO_4 \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu$$

H_2O —ॠ ऐनोड पर   +ॠ कैथोड पर

(५) सलफाइड अयस्क को फेरिक क्लोराइड, फेरिक सलफेट या क्यूप्रिक क्लोराइड से प्रतिकृत करके—यह देखा गया है कि ताम्र के सलफाइड अयस्क इन रसों के योग से निम्न पदार्थ देते हैं—

$$Cu_2S + 4FeCl_3 = 4FeCl_2 + 2CuCl_2 + S$$
$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 4FeSO_4 + 2CuSO_4 + S$$
$$Cu_2S + 2CuCl_2 = 2Cu_2Cl_2 + S$$

तीसरी प्रतिक्रिया में जो अविलेय क्यूप्रस क्लोराइड बनता है, वह लोहे के क्लोराइड और क्यूप्रिक क्लोराइड के आधिक्य की विद्यमानता में घुल जाता है। इस प्रकार प्राप्त विलयनों में से ताँबा धातु पूर्ववत् प्राप्त की जा सकती है।

ताँबे के निष्कर्ष की शुष्क विधियाँ—अयस्क से ताँबा निकालने की पुरानी विधि "वेल्श-विधि" (Welsh Process) थी। उसमें निम्न क्रियायें होती थीं—(१) अयस्क के मूल शोधन के अनन्तर इसका निस्तापन (calcination), (२) निस्तप्त पदार्थ को जारित अयस्क और गल्य[१] (slag) के साथ गलाते हैं, (३) इस प्रतिक्रिया में जो

१. गल्य (slag)—धातु निष्कर्षण प्रतिक्रिया में धातुओं के साथ सिलिका संयुक्त हो कर जो गलनशील सिलिकेट बनाता है (यह बह कर नीचे चला आता है), उसे गल्य कहते हैं।

कुधातु[2] (regulus) मिलती है, उसका फिर निस्तापन करते हैं। (४) निस्तप्त कुधातु को गल्य के साथ फिर गलाते हैं, (५) कुधातु का फिर जारण करते और इसे गलाते हैं। इस प्रकार फफोलेदार ताँबा (blister copper) मिलता है; और अन्त में (६) इस ताँबे का अन्तिम शोधन (refining) और दृढीकरण (toughening) करते हैं।

आज कल की विधि का भी सार यही है। केवल यह प्रयत्न किया जाता है कि ये ६ क्रियायें, अलग अलग न करके, जितनी साथ की जा सकें उतना अच्छा है। ऐसा करने से ईंधन का खर्चा बच जाता है और अयस्क की बहुत सी मात्रा एक बार में काम आ सकती है।

आज कल की विधि के निम्न अंग हैं—(१) सलफाइड अयस्कों का प्रारम्भिक जारण, जिससे सलफाइड सलफेट में परिणत हो जाय, और जो गन्धक का आधिक्य हो, वह उड़ जाय। (२) वात (blast) भट्टी में अथवा बड़ी क्षेपक भट्टियों में इस पदार्थ को गला कर कुधातु (matte or regulus) बनाना। (३) कुधातु की बेसीमरीकरण (bessemerising) क्रिया करना जिससे यह फफोलेदार ताँबा बन जाय और अन्त में (४) इस ताँबे को विद्युत् विच्छेदीय विधि से अथवा आग्नेय विधि से संशोधित कर लेना।

वेल्श विधि—इस विधि में बार बार क्रम से निस्तापन करते हैं और गलाते हैं। पहला निस्तापन क्षेपक भट्टी में किया जाता है, तापक्रम यथाशक्य नीचा ही रखते हैं। ऐसा करने से आधा गन्धक तो गन्धक द्विऑक्साइड होकर उड़ जाता है, और आर्सेनिक भी As_4O_6 के रूप में उड़ जाता है। लोहे और ताँबे का आंशिक उपचयन हो जाता है—

$$Cu_2S + 3O = Cu_2O + SO_2$$
$$Fe_2S_3 + 9O = Fe_2O_3 + 3SO_2$$
$$FeS_2 + O_2 = FeS + SO_2$$

जारित अयस्क (६३%) में फिर १२% उपचित अयस्क और २५% बालू मिलाते हैं। उसी क्षेपक भट्टी में तापक्रम ऊँचा करके इस मिश्रण को गलाया जाता है। इस अवस्था में ताँबे का ऑक्साइड शेष बचे लोहे के सलफाइड से प्रतिक्रिया करता है और ऐसा होने पर ताँबे का सलफाइड लोहे

२. कुधातु या रेगुलस उस धातु का नाम है जिसमें कुछ मूल अशुद्धियाँ इतनी क्रिया के बाद भी मिली रह जाती हैं।

के ऑक्साइड में परिणत हो जाता है। यह लोहे का ऑक्साइड द्रोपक भट्टी की तलहटी में पड़ी बालू से संयुक्त होकर गल्य बनाता है।

$$2Cu_2O + 2FeS + SiO_2 = 2Cu_2S + 2FeO \cdot SiO_2$$

यह गल्य गले हुए रूप में कुधातु के पृष्ठ पर आ जाता है और भट्टी में उस स्थल पर एक छेद होता है। वहाँ से वह अलग बहा लिया जाता है। (कृत्रिम विधि से बनाये गये लोहे और ताँबे के सलफाइडों के इस मिश्रण को "कुधातु"—regulus वा matte—कहते हैं)। इस अवस्था में बनी कुधातु में ताँबे का सलफ़ाइड होता है। गलने पर यह कुधातु भट्टी की तलहटी में निचला स्तर बनाती है, गल्य इसके ऊपर तैरता है। कुधातु में ३५% ताँबा, ३०% लोहा, २८% गन्धक और कुछ अशुद्धियाँ As, Bi, Sb, Pb, Co, Ni, और Sn की होती हैं। इस कुधातु को "**मोटी धातु**" (coarse metal) भी कहते हैं।

यह विधि फिर दोहरायी जाती है। अर्थात् कुधातु का फिर निस्तापन करते और बालू के साथ गलाते हैं। इस बार ६५-८०% जारित कुधातु को ३५-२०% बालू के साथ मिलाते हैं। यह प्रतिक्रिया तब तक दोहराते हैं, जब तक लोह सिलिकेट बन कर बिलकुल अलग न हो जाय। इस प्रकार जो पदार्थ मिलता है उसे "**महीन धातु**" (fine metal) कहते हैं। इसका नाम **नील धातु** या **श्वेत धातु** भी है—जैसा रंग हो वैसा नाम। यह लगभग शुद्ध क्यूप्रस सलफ़ाइड, Cu_2S, होती है जिसमें ७८% ताँबा होता है; और यह ढोके (pigs) के रूप में इकट्ठा कर ली जाती है।

"महीन धातु" के ढोकों को जारक भट्टी के फ़र्श पर रखते हैं। भट्टी में इस के निकट हवा आने के लिये छेद बने होते हैं। तापक्रम का ऐसा नियंत्रण रखते हैं कि ८ घंटे के लगभग में पदार्थ पिघले। इस अवस्था में ताम्र के सलफाइड का अच्छी तरह उपचयन हो जाता है—

$$Cu_2S + 3O = Cu_2O + SO_2$$

यह ऑक्साइड फिर अप्रभावित सलफाइड के साथ प्रतिक्रिया करता है, और ऐसा करने पर ताँबा धातु बनती है जो नीचे बैठ जाती है—

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$$

धातु को बालू के साँचों में चुआ लेते हैं। धातु में से होकर गन्धक द्विऑक्साइड की जो गैसें निकलती हैं, उनके कारण इसमें फफोले पड़ जाते हैं। अतः इस प्रकार बनी धातु को **फफोलेदार ताँबा** कहते हैं।

आग्नेय विधि से संशोधन—फफोलेदार ताँबा शुष्क और अघनवर्धनीय होता है। इसमें ९८% ताँबा होता है। इसका अब अन्तिम संशोधन करते हैं, और फिर दृढीकरण किया जाता है। संशोधक भट्टी में भूमि बालू की होती है। ६-१० टन तक फफोलेदार ताँबे के ढोके भूमि पर रक्खे जाते हैं, और इन्हें धीरे धीरे पिघलाया जाता है। इस अवस्था में भी १-२% गल्य धातु में मिला रह जाता है जो पिघले ताँबे के ऊपर मैल के रूप में तैरता है, इसे काँछ कर अलग कर देते हैं। पिघले ताँबे को १२००° के तापक्रम पर हवा में कई घंटे तक उघरा रखते हैं,—ऐसा करने पर इसकी अशुद्धियों का (आर्सेनिक, गन्धक, लोहा, वंग, निकेल, सीसा आदि का) सापेक्षतः शीघ्र उपचयन हो जाता है। इनके ऑक्साइड अलग कर दिये जाते हैं, यदि इस अवस्था में थोड़ा सा सोडा डाल दिया जाय, तो सफाई और आसानी से हो जाती है। ताँबे को गरम करके इस प्रकार शोधने की विधि को आग्नेय विधि कहते हैं।

वेल्श विधि

सलफाइड अयस्क
↓
SO_2, As_4O_6 ← निस्तापन
| उपचित अयस्क, Cu_2O, और बालू
↓ के साथ गला कर

कुधातु (३५% ताँबा) ("मोटी धातु")	गल्य लोहे का सिलिकेट

कुधातु
|
SO_2 ← निस्तापन
| बालू के साथ गलाना

कुधातु "महीन धातु"—Cu_2S ७८% ताँबा	गल्य लोहे का सिलिकेट

कुधातु
| जारक भट्टी में हवा के साथ उपचयन
SO_2 ← फफोलेदार ताँबा
९८% ताँबा, २% अन्य धातु
| शोधन भट्टी में १२००° पर गला कर
| और अशुद्धियां काँछ कर
शोधित ताँबा

आधुनिक विधि—आज कल की विधि के ४ अंग ये हैं—(१) प्रारम्भिक जारण, (२) कुधातु के लिये गलाना, (३) फफोलेदार ताँबा प्राप्त करने के लिये कुधातु का बेसीमरीकरण, (४) अन्तिम संशोधन।

इस विधि में मुख्य सावधानी इस बात की रखनी पड़ती है कि गन्धक का अनुपात ठीक रहे, इस अनुपात पर कुधातु (अर्थात् ताँबे और लोहे के सलफाइडों का कृत्रिम विधि से तैयार किया गया मिश्रण) बनने की मात्रा निर्भर रहती है। गन्धक के जलने से जो गरमी पैदा होती है, उतने से ही पदार्थ (कुधातु और गल्य) गल जाते हैं। आज कल की विधि में निस्तापन और गलाना एक ही भट्टी में किया जाता है।

विधि इस प्रकार है—भट्टी में लकड़ी जलाते हैं, और फिर इसमें अयस्क डालते हैं, हवा (वात) का प्रवाह अच्छी तरह होने देते हैं। गन्धक जलने लगता है और इसी भट्टी में निस्तापन और गलना दोनों होते हैं। गलने की गति कितनी है, इस आधार पर ही सान्द्रता निर्भर है। अगर पदार्थ बहुत शीघ्र गलाये जायंगे, तो लोहे का उपचयन ठीक न होगा; और वह कम न किया जा सकेगा। फलतः "कुधातु" में ताँबा कम अनुपात में होगा। इस भट्टी में कुधातु बनती है और गल्य। कुधातु में २५% ताँबा होता है और गल्य में फेरस सिलिकेट होता है। भट्टी में हवा के प्रवाह का दाब ४ पौंड रक्खा जाता है।

बेसीमरीकरण द्वारा कुधातु से ताँबा निकालना—कुधातु से ताँबा प्राप्त करने की विधि का नाम बेसीमरीकरण है; क्योंकि यह क्रिया बेसीमर के बनाये गये परिवर्त्तक (converter) में की जाती है। वह परिवर्त्तक इस्पात बनाने के बेसीमर परिवर्त्तकों के समान ही होते हैं, अन्तर केवल यह है कि इनके वात-मुख (tuyer) पेंदे में नहीं, बल्कि पेंदे से ऊपर दीवार में लगे होते हैं। वात-मुखों में होकर हवा अन्दर जाया करती है। जो धातु बनती है, वह वात-मुख के कक्ष के नीचे गिर जाती है, और इस प्रकार इन मुखों से आई हुई हवा से होने वाले उपचयन या ऑक्सीकरण से धातु बची रहती है। पिघली हुई कुधातु में होकर हवा प्रवाहित होती रहती है, यही बेसीमरीकरण की विशेषता है। इस प्रतिक्रिया में लोहा और गन्धक दोनों अलग हो जाते हैं। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

(१) ताँबे के सलफाइड के उपचयन से गन्धक द्विऑक्साइड गैस बनती है, जो उड़ जाती है—

$$Cu_2S + 3O = Cu_2O + SO_2$$

(२) फिर ताँबे का ऑक्साइड लोहे के सलफाइड से प्रतिकृत होता है—

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$$

(३) लोहे का यह ऑक्साइड बालू से संयुक्त होकर गल्य बना देता है—

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

(४) यह गल्य अलग कर लिया जाता है। ताँबे के सलफाइड और ऑक्साइड दोनों प्रतिक्रिया करके ताँबा धातु देते हैं।

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$$

गन्धक द्विऑक्साइड गैस गले हुये ताँबे में से होकर फूटफूट कर ऊपर निकलती है, जिससे ताँबे में फफोले पड़ जाते हैं। इसी लिये इस ताँबे को **फफोलेदार ताँबा** कहते हैं। आग्नेय विधि से जिसका पीछे उल्लेख किया जा चुका है, इस ताँबे का फिर शोधन कर लिया जाता है।

विद्युत् विच्छेदन द्वारा शोधन—इस विद्युत् विधि में २ फुट ×

चित्र ५८—ताँबे का शोधन

चित्र ५९—ताँबे का शोधन

३ फुट × २ इंच आकार के शोधनीय ताँबे के पट्टों के ऐनोड (धनद्वार), और शुद्ध ताँबे के पत्रों के कैथोड (ऋणद्वार) लेते हैं। तूतिये (कॉपर सलफेट) का विलयन सेल में रखते हैं। विद्युत् विच्छेदन होने पर शोधनीय ताँबा तो विलयन में चला जाता है, और उतना ही शुद्ध ताँबा कैथोड पर जमा हो जाता है। कैथोड के ताम्र पत्रों पर ग्रैफाइट-तैल लगा देते हैं, जिससे यह जमा हुआ ताँबा आसानी से उचाड़ा जा सके। विद्युत् विच्छेदन के लिये १३ वोल्ट की धारा लेते हैं।

इस प्रतिक्रिया में लोहा, निकेल और जस्ते के समान अपद्रव्य तो जल में घुले रह जाते हैं, और प्लैटिनम, सोना, चाँदी, वंग, आर्सेनिक आदि के अपद्रव्य कीचड़ के रूप में नीचे बैठ जाते हैं। इस कीचड़ को ऐनोडपङ्क (anode mud or slime) कहते हैं।

धातु के गुण—यह ताम्रवर्णीय धातु है, पर मैले होने पर काली सी दीखती है क्योंकि इसके पृष्ठ पर ताँबे के ऑक्साइड या सलफाइड का स्तर जमा हो जाता है। यह १०८३° पर पिघलती है। यह गरमी और बिजली की अच्छी चालक है। १८° पर विद्युत् विशिष्ट अवरोध १.७८×१०^{-6} है। द्रव ताँबा अन्य द्रव धातुओं से मिलनशील है अतः इसके अनेक अच्छे मिश्रधातु या संकर धातु (alloy) बनते हैं।

ताँबा हवा में नहीं जलता, पर यदि रक्त-तप्त किया जाय तो पहले क्यूप्रस ऑक्साइड, Cu_2O, बनावेगा, और फिर क्यूप्रिक ऑक्साइड, CuO। ताँबे का महीन चूर्ण, अथवा बहुत पतला ताम्र पत्र क्लोरीन और गन्धक की वाष्पों में जल सकता है।

पानी की भाप का ताँबे पर प्रभाव श्वेत-ताप पर ही होता है। ताँबा हाइड्रोजन की अपेक्षा कम विद्युत् धनात्मक है और इसलिये उन अम्लों का साधारणतः इस पर प्रभाव नहीं पड़ता जो ऑक्सीकारक भी नहीं हैं।

ताँबा धातु और अम्ल की प्रतिक्रिया निम्न साम्य पर निर्भर है—

$$Cu + H^+ \rightleftharpoons Cu^+ + H$$

$$\text{अतः स्थिरांक क} = \frac{[Cu^+]\,[H]}{[Cu]\,[H^+]}$$

स्पष्टतः इस साम्य में ताँबे की सान्द्रता स्थायी है, अर्थात् $[Cu] =$ स्थायी।

$$\therefore \text{क}' = \frac{[Cu^+]\,[H]}{[H^+]}$$

अर्थात् यदि क्यूप्रस आयन, Cu^+, की सान्द्रता घटायी जाय, तो [H] सान्द्रता बढ़ेगी और [H^+] घटेगी। अर्थात् ऐसा होने पर ऐसिड में से अधिक हाइड्रोजन निकलेगा, और ताँबा घुलने लगेगा।

ताँबे के लिये $क_0$ का मान बहुत कम है। मान लो कि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड या सलफ्यूरिक ऐसिड में ताँबा कुछ घुला और Cu^+ बनी, और इसकी सान्द्रता ज्यों ही बढ़ी, [H] सान्द्रता कम हो जायगी, इतनी कम कि हाइड्रोजन की विलेयता से भी कम। इसलिये प्रतिक्रिया तत्काल ही शान्त पड़ जायगी।

पर यदि उपचायक अम्ल का उपयोग किया जाय जो हाइड्रोजन को पानी में उपचित कर सके, तो [H] सान्द्रता लगभग शून्य ही हो जायगी, और इसलिये Cu^+ की मात्रा बढ़ने लगेगी। (वस्तुतः Cu^+ उपचित होकर Cu^{++} बन जायगा)।

यद्यपि ताँबे पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का प्रभाव नहीं होता, हाइड्रोआयोडिक और हाइड्रोब्रोमिक ऐसिडों की इस पर प्रतिक्रिया होती है क्योंकि ऐसा होने पर संकीर्ण आयन बनते हैं—

$$2Cu^+ + 4Br^- \rightleftharpoons [Cu_2 Br_4]^{--}$$

$$\left.\begin{aligned} 2Cu + 2HBr &\rightleftharpoons Cu_2 Br_2 + H_2 \\ Cu_2 Br_2 + 2HBr &= H_2 [Cu_2 Br_4] \end{aligned}\right\}$$

$$2Cu + 4HI = H_2 [Cu_2 I_4] + H_2$$

हवा की उपस्थिति में भी कई ऐसिडों की ताँबे के साथ प्रतिक्रिया होती है—

$$\left\{\begin{aligned} 2Cu + O_2 &= 2CuO \\ CuO + H_2 SO_4 &= CuSO_4 + H_2 O \end{aligned}\right.$$

$$\left\{\begin{aligned} 2Cu + O_2 &= 2CuO \\ CuO + H_2 CO_3 &= CuCO_3 + H_2 O \end{aligned}\right.$$

इस प्रकार नम ताँबा हवा में रक्खे रहने पर नीला पड़ जाता है क्योंकि हवा में ऑक्सीजन और कार्बोनिक ऐसिड दोनों हैं। इस विधि से व्यापारिक मात्रा में भास्मिक कॉपर कार्बोनेट, भास्मिक ऐसीटेट और सलफेट बनाये जाते हैं।

सान्द्र गन्धक के तेज़ाब के साथ गरम करने पर ताँबा गन्धक द्वि-ऑक्साइड गैस देता है—

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

ताँबे पर क्षारों का प्रभाव नहीं पड़ता।

विद्युत् रासायनिक श्रेणी के नियम के अनुसार ताँबे के लवण के विलयन में यदि लोहा छोड़ दिया जाय, तो ताँबा पृथक् हो जायगा—

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$$

पर यदि सिलवर नाइट्रेट के विलयन में ताँबे का तार लटकाया जाय तो इस पर रवेदार चाँदी जमा हो जायगी, जिसे "रजत-विटप" (silver tree) कहते हैं—

$$2AgNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$$

ताँबे से बने मिश्रधातु (alloy)—ताँबे के कुछ मिश्रधातु निम्न हैं—

(१) **काँसा—Bronze**—इसमें ७५-९० प्रतिशत ताँबा, और शेष वंग (टिन) होता है। वर्तन बनाने के काम आता है।

(२) **पीतल—Brass**—इसमें ७०-८० प्रतिशत ताँबा और शेष जस्ता होता है। इसके बर्तन बनते हैं।

(३) **डेल्टा धातु**—६० प्रतिशत ताँबा, ३८·२ प्रतिशत जस्ता और १·८ प्रतिशत लोहा होता है। इसमें इस्पात का सा बल होता है।

(४) **मोनल धातु (Monel)**—२७ प्रतिशत ताँबा, २-३ प्रतिशत लोहा; ६८ प्रतिशत निकैल, और कुछ कार्बन, गन्धक और मैंगनीज़ भी होता हैं। इस धातु पर रासायनिक प्रतिक्रियायें बहुत कम होती हैं, अतः रासायनिक कारखानों में इसका उपयोग होता है।

(५) **जर्मन सिलवर**—२५-५० प्रतिशत ताँबा, ३५-२५ प्रतिशत जस्ता और ३५-१० प्रतिशत निकेल होती है। इसके वर्तन बनते हैं।

ताँबे के सिक्कों में ताँबा और ७·५ प्रतिशत वंग धातु होती है। पुराने चाँदी के सिक्कों में ७·५ प्रतिशत ताँबा होता था, शेष चाँदी रहती थी, पर आज कल के सिक्कों में ५० प्रतिशत चाँदी, ४० प्रतिशत ताँबा, ५% जस्ता और ५ प्रतिशत निकेल रहती है।

ताँबे का परमाणुभार—डूलोन और पेटी (Dulong and Petit) की विधि के अनुसार इसका परमाणुभार ६४ के लगभग ठहरता है क्योंकि इसका आपेक्षिक ताप ०·०९४ के लगभग है। इसका रासायनिक तुल्यांक निम्न प्रयोगों के आधार पर निकाला गया—(१) कॉपर सलफेट को बेरियम सलफेट में परिणत करके $CuSO_4/BaSO_4$ निष्पत्ति निकली। (२) क्यूप्रिक ब्रोमाइड को सिलवर ब्रोमाइड में परिवर्त्तित किया गया। (३) एक सैल में कॉपर सलफेट और दूसरी में सिलवर नाइट्रेट रख कर, एक श्रेणी में दोनों को योजित करके, विद्युत् विच्छेदन किया गया और जितनी चाँदी और ताँबा जमा हुआ, उससे दोनों की निष्पत्ति मालूम की गयी। इन प्रयोगों के आधार पर ताँबे का परमाणु भार ६३·५७ ठहरता है। ताँबे में दो समस्थानिक २ : ५ की निष्पत्ति में ६५ और ६३ परमाणुभार के हैं।

ताँबे के ऑक्साइड—ताँबे के कई ऑक्साइड ज्ञात हैं जैसे Cu_2O, Cu_4O, Cu_2O_3, CuO, Cu_3O, और CuO_2, पर इनमें क्यूप्रस ऑक्साइड, Cu_2O, और क्यूप्रिक ऑक्साइड, CuO, ये दो अधिक प्रसिद्ध हैं।

क्यूप्रस ऑक्साइड, Cu_2O—(१) क्यूप्रिक ऑक्साइड को ताँबे के साथ गरम करने पर यह बनता है—

$$Cu + Cu_2O = Cu_2O$$

(२) ताँबे को हवा में गरम करने पर भी यह बनता है।

(३) प्रयोगशाला में यह क्यूप्रिक लवण के विलयन को क्षार की विद्यमानता में ग्लूकोज़ के साथ गरम करके भी यह लाल या नारंगी अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है। बहुधा इस काम के लिये फेहलिंग विलयन (Fehling's Solution) काम में लाते हैं जिसमें १० ग्राम कॉपर सलफेट, १५ ग्राम रोशील लवण (Rochelle salt) अर्थात् सोडियम पोटैसियम टारट्रेट और १५ ग्राम कास्टिक सोडा और लगभग १०० c.c. पानी होता है। बहुधा हमारे देश में यह विलयन दो भिन्न भिन्न बोतलों में बना कर रखते हैं—एक में कॉपर सलफेट (२-३ बूँद गंधक के तेज़ाब की डाल कर) का विलयन और दूसरी में कास्टिक सोडा और रोशील लवण का विलयन। जब प्रयोग करना हो तो दोनों की बराबर बराबर मात्रा लेकर मिला लेते हैं। चटक नीले विलयन को यदि ग्लूकोज़ के विलयन के साथ गरम करें, तो क्यूप्रस ऑक्साइड का लाल अवक्षेप मिलेगा।

यह ऑक्साइड लाल और पीला दोनों प्रकार का होता है। इसका रंग कणों के आकार पर निर्भर है। यह पानी में अविलेय है। हवा में गरम किये जाने पर कुछ क्यूप्रिक ऑक्साइड में परिणत हो जाता है। यदि हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करें तो ताँबा बनेगा—

$$Cu_2O + H_2 = Cu + H_2O$$

अम्लों के साथ गरम करने पर यह क्यूप्रस लवण तो नहीं, प्रत्युत क्यूप्रिक लवण और ताँबा देता है। यह इसकी विशेषता है।

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O$$

पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ क्यूप्रस क्लोराइड ही बनता है जो अम्ल के आधिक्य में **क्लोरोक्यूप्रस ऐसिड**, $H_2Cu_2Cl_4$, देता है—

$$Cu_2O + 2HCl = Cu_2Cl_2 + H_2O$$

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl = H_2Cu_2Cl_4$$

नाइट्रिक ऐसिड के साथ विस्फोट के साथ प्रतिक्रिया होती है और क्यूप्रिक नाइट्रेट और नाइट्रोजन के ऑक्साइड निकलते हैं—

$$Cu_2O + 6HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O + 2NO_2$$

अमोनियम हाइड्रौक्साइड के साथ यह निम्न संकीर्ण यौगिक देता है—

$$Cu_2O + H_2O \rightleftharpoons 2CuOH \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$$

$$Cu^+ + 2NH_3 + OH^- \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ OH^-$$

क्यूप्रिक ऑक्साइड CuO (ताँबे का काला ऑक्साइड)—व्यापार में यह **मैलेकाइट** को गरम करके तैयार किया जाता है। यह खनिज भास्मिक कॉपर कार्बोनेट है—

$$CuCO_3 + Cu(OH)_2 = 2CuO + H_2O + CO_2$$

यह कॉपर नाइट्रेट को भी गरम करके बनाया जा सकता है। प्रयोगशाला में कॉपर सलफेट और कॉस्टिक सोडा के विलयनों को मिला कर कॉपर हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप प्राप्त करते हैं, और फिर इसे गरम करके कॉपर ऑक्साइड में परिणत कर लेते हैं।

क्यूप्रिक ऑक्साइड काला अविलेय, पर जलग्राही, चूर्ण है। यदि १०००° के ऊपर तापक्रम पर गरम करें, तो क्यूप्रस ऑक्साइड मिलेगा।

इसमें भास्मिक ऑक्साइड के सामान्य गुण होते हैं और ऐसिडों के संसर्ग से यह क्यूप्रिक लवण देता है।

यदि कार्बन के साथ गरम किया जाय, अथवा यदि इसे हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करें तो यह ताँबा देगा—

$$CuO + C = Cu + CO$$
$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

काँचों को नीला या हरा बनाने के लिये इसका प्रयोग होता है।

ताम्र परौक्साइड, $CuO_2(OH)_2$ —यदि क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड को 0° पर पानी में छितराया जाय, और विलयन को शिथिल रक्खा जाय, तो हाइड्रोजन परौक्साइड का योग करने पर क्यूप्रिक परौक्साइड मिलेगा—

$$Cu(OH)_2 + 2H_2O_2 = CuO_2(OH)_2 + 2H_2O$$

यह पीला-भूरा पदार्थ है, और १८०° तक गरम करने पर शीघ्र विभाजित हो जाता है—

$$2CuO_2(OH)_2 = 2CuO + 2H_2O + 2O_2$$

ताँबे के हाइड्रौक्साइड—ताँबे का क्यूप्रस हाइड्रौक्साइड तो ज्ञात नहीं है। क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड कास्टिक सोडा और कॉपर सलफेट के विलयनों के योग से नीले अवक्षेप के रूप में ठंढे तापक्रम पर बनता है—

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

यह यदि १००° तक गरम किया जाय तो काला सजल ऑक्साइड, $4CuO^\circ H_2O$, बनता है। और अधिक गरम करने पर क्यूप्रिक ऑक्साइड बन जाता है। क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड अम्लों में घुल कर क्यूप्रिक लवण देता है।

कॉपर लवणों में यदि अमोनिया विलयन डालें तो हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप फिर घुल कर चटक नीला विलयन देता है, जिसमें **क्यूप्रामोनियम हाइड्रौक्साइड,** $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, होता है।

क्यूप्रस लवण

क्यूप्रस क्लोराइड, Cu_2Cl_2 —यह क्यूप्रस लवणों में सब से अधिक महत्व का है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में क्यूप्रिक क्लोराइड घोल कर ताँबे के छीलन के साथ यदि गरम करें तो इसका सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$$

क्यूप्रिक क्लोराइड को जस्ते की महीन रज (zinc dust) के साथ अथवा गन्धक द्वि-ऑक्साइड के साथ गरम करने पर भी यह बनता है—

$$2CuCl_2 + Zn = Cu_2Cl_2 + ZnCl_2$$

$$2CuCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = Cu_2Cl_2 + 2HCl + H_2SO_4$$

इसके बनाने की एक अच्छी विधि यह भी है कि सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में ताँबा और कुछ मणिभ पोटैसियम क्लोरेट के डाल कर गरम करो और फिर विलयन को पानी में उँडेलो। क्यूप्रस क्लोराइड का सफेद अवक्षेप मिलेगा।

क्यूप्रस क्लोराइड पानी में अविलेय सफेद पदार्थ है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के आधिक्य में घुलकर यह हाइड्रोक्लोरो-क्यूप्रस ऐसिड देता है—

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl = H_2Cu_2Cl_4$$

उपचायक पदार्थों के योग से यह क्यूप्रिक लवण में परिणत हो जाता है—

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + O = 2CuCl_2 + H_2O$$

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर क्यूप्रस क्लोराइड कार्बन एकौक्साइड के साथ एक योगजात यौगिक बनाता है। यह विलयन गरम किये जाने पर कार्बन एकौक्साइड फिर दे डालता है। इस गुण के कारण क्यूप्रस क्लोराइड का उपयोग कार्बन एकौक्साइड के शोषण के लिये अनेक प्रयोगों में किया जाता है।

क्यूप्रस क्लोराइड और अमोनिया का विलयन भी कार्बन एकौक्साइड और एसिटिलीन गैसों का शोषण करता है—

$$Cu_2Cl_2 + 2CO = Cu_2Cl_2.2CO$$

एसिटिलीन के साथ ताम्र एसिटिलाइड बनता है जो लाल विस्फोटक पदार्थ है—

$$Cu_2Cl_2 + C_2H_2 = Cu_2C_2 + 2HCl$$

क्यूप्रस क्लोराइड क्षारों के साथ क्यूप्रस ऑक्साइड का पीला अवक्षेप देता है। यह उबाले जाने पर लाल हो जाता है। हाइड्रोजन सलफाइड के साथ यह क्यूप्रस सलफाइड, Cu_2S, देता है जो काला पदार्थ है।

क्यूप्रस आयोडाइड, Cu_2I_2—ताम्र सलफेट के विलयन में पोटैसियम आयोडाइड का विलयन डालने पर क्यूप्रिक आयोडाइड नहीं बनता, यह शीघ्र ही विभाजित होकर क्यूप्रस आयोडाइड का सफेद अवक्षेप देता है, और आयोडीन निकलता है--

$$2CuSO_4 + 4KI = 2K_2SO_4 + Cu_2I_4$$

$$Cu_2I_4 = Cu_2I_2 \downarrow + I_2$$

यदि फेरस सलफेट की उपस्थिति में प्रतिक्रिया की जाय तो आयोडीन नहीं निकलेगा और केवल क्यूप्रस आयोडाइड का अवक्षेप आवेगा--

$$2CuSO_4 + 2FeSO_4 + 2KI = Cu_2I_2 \downarrow + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

क्यूप्रस सलफाइड, Cu_2S—यदि ताँबे और गन्धक के मिश्रण को शून्य भट्टी में गरम करें तो क्यूप्रस और क्यूप्रिक दोनों सलफाइडों का मिश्रण मिलेगा। क्यूप्रस क्लोराइड और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से भी यह बनता है। कॉपर सलफेट के विलयन को सोडियम थायोसलफेट के विलयन के साथ गरम करने पर भी यह बनता है।

क्यूप्रस सलफेट, Cu_2SO_4—यह पानी की अनुपस्थिति में ही बनता है। क्यूप्रस ऑक्साइड के चूर्ण को द्विमेथिल सलफेट के साथ १६०° पर गरम करते हैं—

$$Cu_2O + (CH_3)_2SO_4 = Cu_2SO_4 + (CH_3)_2O$$

इसे ईथर से धोना चाहिये क्योंकि पानी से यह विभाजित हो जाता है, और क्यूप्रिक सलफेट देता है। यह धूसर श्वेत रंग का चूर्ण पदार्थ है।

क्यूप्रस सलफाइट, $Cu_2SO_3 \cdot H_2O$—यह गरम क्यूप्रस ऐसीटेट विलयन में गन्धक द्वि-ऑक्साइड प्रवाहित करने पर बनता है। यह स्वयं तो कम स्थायी है पर इसके द्विगुण लवण जैसे अमोनियम क्यूप्रस सलफाइट, $(NH_4)_2SO_3 \cdot 2Cu_2SO_3$ अधिक स्थायी हैं। यह द्विगुण लवण गरम किये जाने पर लाल क्यूप्रोक्यूप्रिक सलफाइट देता है जो $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ है।

क्यूप्रस नाइट्राइड, Cu_3N—अवकृत क्यूप्रस ऑक्साइड को अमोनिया के साथ गरम करने पर गाढ़े हरे रंग का चूर्ण मिलता है जो क्यूप्रस नाइट्राइड है—

$$3Cu_2O + 2NH_3 = 2Cu_3N + 3H_2O$$

द्रव अमोनिया में क्यूप्रिक नाइट्रेट और पोटैसैमाइड, KNH_2, का योग करने पर जो हरा अवक्षेप आता है वह भी यही है—

$$6Cu(NO_3)_2 + 12KNH_2 = 2Cu_3N + 12HNO_3 + 8NH_3 + N_2$$

क्यूप्रस नाइट्राइट—यह पदार्थ ज्ञात नहीं है पर नाइट्रोजन परौक्साइड और ताँबे के योग से एक पदार्थ नाइट्रोकॉपर, Cu_2NO_2, बनता है जिसका सूत्र वही है जो क्यूप्रस नाइट्राइट का।

क्यूप्रस नाइट्रेट भी अज्ञात है।

क्यूप्रस सायनाइड, $Cu_2(CN)_2$—यदि तूतिये के विलयन में पोटैसियम सायनाइड का विलयन छोड़ा जाय तो क्यूप्रिक सायनाइड का लाल अवक्षेप मिलेगा। पर उबालने पर यह अवक्षेप विभाजित हो जाता है और सायनोजन गैस निकलती ही है। प्रतिक्रिया में क्यूप्रस सायनाइड बनता है। यह प्रतिक्रिया क्यूप्रस आयोडाइड वाली प्रतिक्रिया के समान है—

$$CuSO_4 + 2KCN = K_2SO_4 + Cu(CN)_2$$
$$2Cu(CN)_2 = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2$$

क्यूप्रस क्लोराइड और पोटैसियम सायनाइड के योग से भी यह बनता है। कॉपर ऐसीटेट को बन्द नली में अमोनिया के साथ गरम करने पर क्यूप्रस सायनाइड बनता है। पोटैसियम सायनाइड के आधिक्य से यह संकीर्ण सायनाइड बनाता है—

$$Cu_2(CN)_2 + 6KCN = 2K_3Cu(CN)_4$$

क्यूप्रिक लवण

क्यूप्रिक आयन—अधिकांश क्यूप्रिक लवण पानी में विलेय हैं, और घुलने पर यह क्यूप्रिक आयन, Cu^{++}, देते हैं—

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{++} + SO_4^{--}$$

अतः सभी क्यूप्रिक लवणों के विलयन के गुण वस्तुतः इस क्यूप्रिक आयन के गुण हैं। यह आयन नीले रंग की होती है। पारा, सोना, चाँदी और प्लैटिनम धातुओं को छोड़ कर शेष सब धातुओं से अपचित होकर यह आयन ताँबा देती है—

$$Cu^{++} + Zn = Cu + Zn^{++}$$

क्षारों के योग से यह पीत-नील रंग का क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देती है--

$$Cu^{++} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Cu(OH)_2 \downarrow$$

अमोनिया के साथ यह पहले तो क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देती है, पर बाद को अमोनिया के आधिक्य में घुलकर क्यूप्रामोनियम आयन देती है--

$$Cu^{++} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{++}$$

हाइड्रोजन सलफाइड के साथ वह क्यूप्रिक सलफाइड का अवक्षेप देगी—

$$Cu^{++} + S^{--} \rightleftharpoons CuS$$

फेरोसायनाइडों के साथ क्यूप्रिक लवण चोकोलेट रंग के भूरे श्लैष (कोलॉयड) विलयन कॉपर फेरोसायनाइड, $Cu_2Fe(CN)_6$, के देते हैं--

$$2Cu^{+} + Fe(CN)_6^{----} = Cu_2Fe(CN)_6$$

ये गुण सामान्यतः सभी क्यूप्रिक लवणों के हैं।

क्यूप्रिक क्लोराइड, $CuCl_2$—हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और क्यूप्रिक ऑक्साइड के योग से यह बनता है। ताँबे को क्लोरीन के आधिक्य में जलाने पर भी बनता है। विलयन को सुखाने पर $CuCl_2 . 4H_2O$ के हरे मणिभ मिलते हैं। निर्जल लवण भूरे रंग का होता है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में भी इसका रंग भूरा होता है। यह भूरा रंग $CuCl_4^{--}$ आयन के लवण हैं—

$$CuCl_2 + 2HCl = H_2CuCl_4 \rightleftharpoons 2H^{+} + CuCl_4^{--}$$

इस भूरे रंग के आधार पर हम यह कह सकते हैं कि निर्जल क्यूप्रिक क्लोराइड स्वयं-संकीर्ण यौगिक है—

$$2CuCl_2 = Cu[CuCl_4] \rightleftharpoons Cu^{++} + (CuCl_4)^{--}$$

सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुले क्यूप्रिक क्लोराइड के भूरे विलयन को यदि पानी से हलका किया जाय तो पहले तो हरा रंग आयेगा और फिर यह रंग नीला पड़ जायगा जो क्यूप्रिक आयन का रंग है--

$$\underset{\text{भूरा}}{CuCl_4^{--}} \rightleftharpoons \underset{\text{नीला}}{Cu^{++}} + 4Cl^{-}$$

क्यूप्रिक क्लोराइड को रक्त तप्त करने पर क्यूप्रस क्लोराइड बनता है और क्लोरीन गैस निकल जाती है—

$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$$

कॉपर कार्बोनेट, $CuCO_3$—प्रकृति में और वैसे भी सामान्य कॉपर कार्बोनेट तो नहीं मिलता पर इसके भास्मिक लवण, $Cu(OH)_2 . 2CuCO_3$, कई ज्ञात हैं। प्राकृतिक खनिज मैलेकाइट का उल्लेख पहले किया जा चुका है। प्रयोग शाला में हम इसे कॉपर सलफेट और सोडियम कार्बोनेट के योग से बना सकते हैं—

$$2Na_2CO_3 + H_2O + 2CuSO_4 = 2Na_2SO_4 + CuCO_3.Cu(OH)_2 + CO_2$$

अथवा

$$\text{or } 2Cu^{++} + 2OH^- + CO_3^{--} = Cu\,CO_3 + Cu\,(OH)_2$$

व्यापार में इस प्रकार बनाये हुये कार्बोनेट को वर्डिटर (Verditer) कहते हैं। (वर्डिग्रिस दूसरी चीज़ भास्मिक ऐसीटेट है)।

यह कार्बोनेट साधारण गरम किये जाने पर ही विभाजि[illegible] और क्यूप्रिक ऑक्साइड बन जाता है—

$$Cu\,(OH)_2 . CuCO_3 \rightarrow 2CuO + CO_2 + H_2O$$

ताम्र ऐसीटेट—ताँबे का सामान्य ऐसीटेट, $Cu\,(CH_3COO)_2$, चटक नील-हरित रंग का होता है। वर्डिग्रिस जिसका उपयोग हरे रंग के लिये किया जाता है, भास्मिक ऐसीटेट होता है—$Cu\,(OH)_2 . Cu(CH_3COO)_2$। मिट्टी के बर्तनों में क्रमशः ताँबे और अंगूर के छिलकों को (जिसमें से सुरा तैयार करने के लिये रस निचोड़ लिया गया होता है) बिछाते हैं, इन छिलकों के किण्वाणु खमीर उत्पन्न करते हैं; जो शराब बनती है वही आगे चल कर फिर सिरका बन जाती है। इस सिरके का हवा की विद्यमानता में ताँबे पर असर होता है और भास्मिक ऐसीटेट बन जाता है—

$$Cu + 2CH_3COOH + O = Cu\,(CH_3COO)_2 + H_2O$$

ताँबे के इन पत्रों को निकाल कर गठिया लेते हैं, और फिर हवा में खुला छोड़ देते हैं, बीच बीच में खट्टी की हुई शराब छिड़क दिया करते हैं। ऐसा करने पर प्रतिक्रिया इस प्रकार होती है—

$$Cu + Cu(CH_3COO)_2 + H_2O + O = Cu\,(OH)_2 . Cu\,(CH_3COO)_2$$

यही भास्मिक ताम्र ऐसीटेट है।

भूमिका

कई वर्ष हुए, बिड़ला एजुकेशन ट्रस्ट, पिलानी की ओर से एक आयोजना विश्वविद्यालयों की पाठ्य-पुस्तकों के संबन्ध में बनी, और उस आयोजना के अनुसार भारतीय विश्वविद्यालयों की बी० एस-सी० कक्षाओं के उपयोग का रसायन-शास्त्र लिखने का कार्य मुझे मिला। यह प्रसन्नता की बात है कि सामान्य रसायन शास्त्र का उक्त ग्रन्थ अब प्रकाशित हो रहा है, जिसके लिए मैं प्रकाशकों का आभारी हूँ।

राष्ट्रीय स्वतंत्रता प्राप्त होते ही यह स्वाभाविक था कि हमारा ध्यान राष्ट्रीय भाषा को उच्चतम शिक्षा का माध्यम बनाने की ओर आकर्षित होता। हमारे देश के कई विश्वविद्यालय अब विज्ञान विषयों का शिक्षण हिन्दी भाषा में आरम्भ करेंगे। यदि इस ग्रन्थ से इस कार्य में सहायता मिल सके, तो लेखक और प्रकाशक दोनों को संतोष होगा।

यह रसायन शास्त्र अकार्बनिक रसायन से संबन्ध रखता है। इससे अपने विषय में बी० एस-सी० (आनर्स) तक की आवश्यकताओं की पूर्ति हो सकेगी। हिन्दी में छोटी कक्षाओं के उपयोग की कुछ पुस्तकें अवश्य हैं। लेखक ने स्वयं हाई स्कूल और इण्टरमीडियेट कक्षाओं के लिये रसायन शास्त्र पर पुस्तकें लिखी हैं और उन पुस्तकों से परिचित विद्यार्थी अब इस ग्रन्थ द्वारा बी० एस-सी० कक्षा के उपयोग की सामग्री प्राप्त कर सकेंगे। रसायन शास्त्र का इतना बड़ा हिन्दी में यह पहला ग्रंथ है, और आशा की जाती है कि हमारे विश्वविद्यालयों के योग्य अध्यापक अन्य विषयों पर भी उचित साहित्य दे सकेंगे।

रसायन शास्त्र की पारिभाषिक शब्दावली के सम्बन्ध में अनेक प्रयास हुये हैं। सर स० राधाकृष्णन की अध्यक्षता में यूनिवर्सिटीज़ कमीशन ने अपनी रिपोर्ट में पारिभाषिक शब्द संबन्धी जिस नीति का निर्देश किया है, उसका अवलम्बन इस ग्रंथ में किया गया है, और भारतीय हिन्दी परिषद् प्रयाग के कोष की शब्दावली से सहायता ली गयी है। इस ग्रन्थ में जो पारिभाषिक शब्द प्रयुक्त हुए हैं, उनका उपयोग

क्यूप्रिक नाइट्रेट, $Cu(NO_3)_2$ —यदि ताँबे को या इसके ऑक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड के हलके विलयन में घोला जाय और विलयन को सुखाया जाय तो क्यूप्रिक नाइट्रेट के चटक नीले मणिभ मिलेंगे। यह पानी में विलेय जलग्राही पदार्थ है। इसमें साधारण नाइट्रेटों के गुण होते हैं। गरम किये जाने पर इसके विलयन ऑक्साइड में परिणत हो जाते हैं।

क्यूप्रिक नाइट्राइट, $Cu(NO_2)_2$ —कॉपर सलफेट विलयन में यदि बेरियम नाइट्राइट का विलयन छोड़ा जाय तो बेरियम सलफेट का अवक्षेप आवेगा और विलयन में क्यूप्रिक नाइट्राइट होगा—

$$CuSO_4 + Ba(NO_2)_2 = BaSO_4 \downarrow + Cu(NO_2)_2$$

इसी प्रकार क्यूप्रिक क्लोराइड के विलयन में सिलवर नाइट्राइट की प्रतिक्रिया करने से भी यह मिल सकता है—

$$2AgNO_2 + CuCl_2 = 2AgCl \downarrow + Cu(NO_2)_2$$

यह अस्थायी पदार्थ है और केवल विलयन में ही पाया जाता है।

क्यूप्रिक सायनाइड, $Cu(CN)_2$ —इस अस्थायी पदार्थ का उल्लेख क्यूप्रस सायनाइड के साथ किया जा चुका है।

क्यूप्रिक सलफाइड, CuS —तूतिये पर हाइड्रोजन सलफाइड की प्रतिक्रिया से यह बनता है। यह पानी में और अम्लों में नहीं घुलता पर नाइट्रिक ऐसिड में गरम करने पर घुल जाता है। पीले अमोनियम सलफाइड में भी नहीं घुलता।

क्यूप्रिक सलफेट या तूतिया, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (नीला थोथा)—ताँबे का यह सब से अधिक प्रसिद्ध लवण है। ताँबे के छीजनों को क्षेपक भट्टी में गन्धक के साथ गरम के करके बड़ी मात्रा में तैयार किया जाता है। पहले तो प्रतिक्रिया में सलफाइड बनता है, जो हवा के आधिक्य में फिर गरम किये जाने पर सलफेट में परिणत हो जाता है—

$$Cu + S = CuS$$

$$CuS + 2O_2 = CuSO_4$$

इस प्रकार जो अशुद्ध सलफेट मिला उसे हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलते हैं। इस विलयन का मणिभीकरण करने से तूतिये के नीले मणिभ प्राप्त हो जाते हैं।

शुद्ध क्यूप्रिक ऑक्साइड को गन्धक के तेजाब में घोल कर भी शुद्ध तूतिया बनाया जा सकता है।

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

तूतिये के मणिभों में पानी के ५ अणु होते हैं—$CuSO_4 . 5H_2O$ ये मणिभ विषमनतत्रयाक्ष समूह (triclinic) के हैं। १०° पर १०० ग्राम पानी में ३६·६ ग्राम और १००° पर २०३ ग्राम घुलते हैं।

कॉपर सलफेट कई हाइड्रेट बनाता है। जैसे सप्तहाइड्रेट $CuSO_4 . 7H_2O$, जो फेरस सलफेट का समरूपी हैं। इसे बूथाइट कहते हैं। $CuSO_4 . 5H_2O$ के मणिभ गरम किये जाने पर त्रि-हाइड्रेट, $CuSO_4 . 3H_2O$, में परिणत होते हैं और फिर एक-हाइड्रेट, $CuSO_4 . H_2O$, में। पानी का अन्तिम अणु २००° पर अलग होता है।

निर्जल तूतिया सफेद रंग का होता है। यह शीघ्र पानी सोख कर फिर नीले पंचहाइड्रेट में परिणत हो जाता है। पानी के साथ इस प्रतिक्रिया के समय गरमी पैदा होती है।

३४०° तक गरम किये जाने पर, कॉपर सलफेट भास्मिक सलफेट में परिणत हो जाता है और अधिक गरम होने पर क्यूप्रिक ऑक्साइड देता है।

तूतिये का व्यवहार अनेक कामों में होता है। चूने में मिला कर दीवारों पर पोता जाता है क्योंकि यह कीटाणुनाशक है। चूने और इसका मिश्रण ११ : १६ के अनुपात में मिला कर पानी में घोल कर खेतों या बाग बगीचों के पौधों पर छोड़ने के काम आता है। इसे बोर्डो मिश्रण (Bordeaux mixture) कहते हैं। रंगाई में और विद्युत् बिच्छेदन द्वारा ताम्रपट्टन में इसका प्रयोग होता है।

ताँबे के संकीर्ण यौगिक

ताँबे के अनेक संकीर्ण यौगिक ज्ञात हैं। कुछ तो क्यूप्रस लवणों की श्रेणी के बनते हैं, और कुछ क्यूप्रिक लवणों की श्रेणी के।

क्यूप्रस आयन वाले संकीर्ण यौगिक—(१) क्यूप्रस क्लोराइड या ऑक्साइड सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर हाइड्रोक्यूप्रोक्लोरिक ऐसिड, $HCuCl_2$, देता है—

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl \rightleftharpoons 2HCuCl_2 \text{ अथवा } H_2[CuCl_2]_2$$

(२) यदि क्यूप्रस ऑक्साइड को अमोनियम हाइड्रौक्साइड द्वारा प्रतिकृत किया जाय तो ऐसा संकीर्ण यौगिक बनता है जिसमें ताँबा धन आयन (ऐनियन) में होता है—

$$Cu_2O + H_2O \rightleftharpoons 2Cu(OH)$$
$$CuOH \rightleftharpoons Cu^+ + OH^-$$
$$Cu^+ + 2NH_3 + OH = [Cu(NH_3)_2]OH$$
$$\rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ + OH^-$$

यदि क्यूप्रस क्लोराइड और अमोनिया का योग किया जाय तो **क्यूप्रो-एमिनक्लोराइड** बनेगा जो कि उपर्युक्त **क्यूप्रो-एमिन हाइड्रौक्साइड** का क्लोराइड लवण है—

$$Cu^+ + 2NH_3 + Cl^- \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]Cl$$
$$\rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

(३) पोटैसियम सायनाइड के साथ क्यूप्रस ऑक्साइड और क्यूप्रस लवण **पौटैसियम क्यूप्रोसायनाइड** देते हैं। इनमें भी ताँबा ऋण आयन का अंग होता है।

$$Cu_2O + 6KCN + 6H_2O \rightleftharpoons 2K_2Cu(CN)_3 + 2KOH$$
$$\rightleftharpoons 4K^+ + 2[Cu(CN)_3]$$

अथवा $CuCl + KCN = KCl + CuCN$

$$CuCN + 2KCN \rightleftharpoons K_2Cu(CN)_3$$
$$\rightleftharpoons 2K^+ + [Cu(CN)_3]^{---}$$

कभी कभी यह यौगिक $K_3Cu(CN)_4$ भी बनता है—

$$CuCN + 3KCN \rightleftharpoons K_3Cu(CN)_4$$
$$\rightleftharpoons 3K^+ + [Cu(CN)_4]^{---}$$

तूतिया अर्थात् क्यूप्रिक सलफेट में पौटैसियम सायनाइड मिलाया जाय तब भी पोटैसियम **क्यूप्रोसायनाइड** ही बनेगा क्योंकि क्यूप्रिक सायनाइड तत्काल विभाजित होकर क्यूप्रस सायनाइड ही देता है—

$$2CuSO_4 + 4KCN = 2CuCN + 2K_2SO_4 + (CN)_2$$
$$CuCN + 3KCN \rightleftharpoons K_3Cu(CN)_4$$
$$\rightleftharpoons 3K^+ + Cu(CN)_4^{---}$$

क्यूप्रोसायनाइड आयन, $Cu(CN)_4^{---}$ का दूसरा विघटन-स्थिरांक बहुत कम है—

$$Cu(CN)_4^{---} \rightleftharpoons Cu^+ + 4(CN)^-$$

अतः इसके विलयन में क्यूप्रस आयन लगभग नहीं के बराबर ही होते हैं। इसी लिये द्वितीय समूह में हाइड्रोजन सलफ़ाइड डालने पर कॉपर सलफाइड का अवक्षेप नहीं आता (देखो कॉपर और कैडमियम का पृथक्करण)।

क्यूप्रिक आयन वाले संकीर्ण यौगिक—अमोनियम हाइड्रौक्साइड विलयन में यदि क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड घोला जाय तो नीला चटक रंग **क्यूप्रि-अमोनियम हाइड्रौक्साइड** का आवेगा—

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4(OH)_2$$
$$\rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{++} + 2OH^-$$

पर यदि ताम्र सलफेट के विलयन में अमोनिया का विलयन छोड़ें तो पहले तो क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है पर यह शीघ्र ही अमोनिया के आधिक्य में घुल जाता है। इस प्रकार जो चटक नीला विलयन आता है, उसके ऊपर सावधानी से एक सतह एलकोहल की बना दी जाय, और त्वक्षा (कार्क) लगा कर विलयन का उड़ना बन्द कर दिया जाय तो कुछ समय में समचातुर्भुजिक (rhombic) मणिभ **क्यूप्रि-एमिन सलफेट** के प्राप्त होंगे—

$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4SO_4$$
$$\rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{++} + SO_4^{--}$$

इसी प्रकार यदि क्यूप्रिक क्लोराइड के गरम विलयन को अमोनिया गैस द्वारा संतृप्त किया जाय तो क्यूप्रि-एमिन क्लोराइड, $Cu(NH_3)_4$-Cl_2, के मणिभ मिलेंगे। क्यूप्रि-एमिन आयन की रचना इस प्रकार है—

(२) ताम्र सलफेट कास्टिक सोडा के साथ हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देता है पर यदि इसमें रोशील लवण (सोडियम पोटैशियम टारट्रेट) का विलयन मिला दिया जाय तो चटक नीले रंग का विलयन मिलता है। ऐसा मालूम होता है कि चिलेट-चक्र (chelate ring) बना है।

```
                          ⎧CH—C—O⁻         CH—C—O⁻
                          ⎪ |   ||   +      |   |
                          ⎪ OH  O           O   O
CH (OH) COO⁻              ⎪                  \ ↙
|                 →       ⎪       ——→         Cu
CH (OH) COO⁻              ⎪                  ↙ ↖
                          ⎪ OH  O           O   O
                          ⎪ |   ||          |   |
                          ⎩CH—C—O⁻  +      CH—C—O⁻
                          टारट्रेट आयन      चिलेट-चक्र
```

चाँदी या रजत, Ag

(सिलवर, आर्जेण्टम)

चाँदी हमारी अति परिचित मूल्यवान धातुओं में से है जिसका व्यवहार सिक्कों एवं आभूषणों में किया जाता है। चाँदी के पत्र लगी हुई मिठाइयाँ या पान भी देखने में मोहक प्रतीत होते हैं। चाँदी प्रकृति में या तो मुक्त अवस्था में मिलती है अथवा सलफाइड या क्लोराइड के रूप में। **आर्जेण्टाइट** (argentite) अयस्क जिसे **सिलवर ग्लांस** (silver glance) भी कहते हैं Ag_2S है, और **सिलवर कॉपर** ग्लांस में यह $(Ag, Cu)_2S$ है। **हॉर्न सिलवर** (horn silver) $Ag\ Cl$ है।

धातु कर्म—चाँदी प्राप्त करने की चार मुख्य विधियाँ हैं—**(१) खर्पर विधि** (cupellation process) जिसमें धातु को सीसे के साथ संकरित किया जाता है और फिर ऑक्सीकरण द्वारा सीसा पृथक् कर देते हैं। **(२) रजत संरस विधि**—जिसमें चाँदी को रस अर्थात् पारे के साथ मिला कर संरस (एमलगम) बनाते हैं। संरस को पृथक् करके पारा उड़ा दिया जाता है और चाँदी रह जाती है। (३) चाँदी को सीसे के साथ संकरित करते हैं और फिर सीसे को गले हुये जस्ते में घुला कर पृथक् कर देते हैं। (४) चाँदी के लवण पोटैसियम या सोडियम सायनाइड के साथ संकीर्ण यौगिक देते हैं। इन विलेय यौगिकों के विलयन में यदि जस्ता डाल दिया जाय तो चाँदी पृथक् हो जाती है।

ताँबे का उल्लेख करते हुये ऐनोड-पंक (anode mud) की ओर संकेत किया गया था। इस पंक में काफ़ी चाँदी होती है। कई कारखानों में इसी से चाँदी निकाली जाती है।

खर्पर विधि (Cupellation process)—इस विधि में चाँदी के अयस्कों को सीसे के अयस्कों के साथ गलाते हैं। ऐसा करने पर चाँदी और सीसे की मिश्रधातु बन जाती है। इस मिश्रधातु में से चाँदी प्राप्त करने के लिये खर्पर विधि का प्रयोग करते हैं। इस विधि को खर्पर विधि इसलिये कहते हैं क्योंकि इसमें लोहे के ढाँचे के बने हुये एक खर्पर (खप्पर, cupel) का प्रयोग किया जाता है। इस ढाँचे में हड्डी की राख, बेराइटीज़ या सीमेंट भरी होती है। खर्पर विधियाँ दो हैं, जर्मन और अंग्रेज़ी, दोनों में ही सीसे का उपचयन हो जाता है (लिथार्ज या लेड ऑक्साइड बन जाता है), पर चाँदी धातु-अवस्था में ही बनी रहती है।

चित्र ६०—खर्पर (cupel)

(क) **अंग्रेज़ी विधि**—इसमें खर्पर चलता-फिरता होता है। सीसा थोड़ी थोड़ी देर बाद भट्टी में छोड़ा जाता है। इस भट्टी में इसका विधान भी होता है कि जो लेड-ऑक्साइड बने उसे हवा के झोंके से बाहर निकाल दिया जाय। मिश्रधातु (धातु संकर) के ऊपरी पृष्ठ तक भट्टी की ज्वालायें आती रहती हैं और हवा के प्रवाह से उपचयन पूरा किया जाता है।

$$2Pb + O_2 \rightleftharpoons 2PbO$$

जो कुछ गला हुआ लेड ऑक्साइड बचा उस का शोषण खर्पर की हड्डी की राख द्वारा भी हो जाता है, और चाँदी ऊपर रह जाती है।

(२) **जर्मन विधि**—इस विधि में जिस खर्पर का उपयोग होता है वह चूने के पत्थर (६५%), मिट्टी (३०%) और ५% मेगनीशियम कार्बोनेट और लोहे के ऑक्साइड की बनी होती है। पूरी प्रक्रिया एक बार में हो जाती है (अर्थात् बार बार सीसा नहीं छोड़ना पड़ता)। जितना सीसा आवश्यक हो, एक बार ही मिश्रधातु में मिला कर खर्पर पर रख दिया जाता है। सावधानी से विशेष भट्टी में इसे तपाते हैं। जो लेड-ऑक्साइड बनता है वह एक ओर को बहा लिया जाता है। इसके नीचे शुद्ध चमचमाती चाँदी निकल आती है।

चित्र ६१—चाँदी के लिए खर्पर-भ्राष्ट्र

संरस विधि (Amalgamation process)—दो विधियाँ इस सम्बन्ध में महत्व की हैं। एक का नाम मैक्सिकन विधि है और दूसरी का अमरीकन विधि। पारे में चाँदी और सोना दोनों धातुयें घुल जाती हैं, और इस प्रकार पारे के योग से जो पदार्थ बनते हैं उन्हें **संरस** कहते हैं।

(क) **मैक्सिकन विधि**—अयस्क को घोड़ों से चलने वाली चक्कियों में महीन पीसा जाता है, और फिर पानी मिला कर इसका गारा सानते हैं। फिर इसमें थोड़ा सा नमक मिलाते हैं और दिन भर पड़ा रहने देते हैं। अब इसमें पारा छोड़ा जाता है। फिर जारित लोहे और ताँबे के माक्षिकों के मिश्रण को (जिसे मेजिस्ट्रल, magistral कहते हैं) ढेर के ऊपर छितरा देते हैं, और फिर खिचरों से खुंदवाते हैं। ३० दिन तक फिर इस

अवस्था में छोड़ रखते हैं। इतने समय में संरस तैयार हो जाता है। इसे कैनवस के थैलों में निचोड़ कर छानते हैं। ऐसा करने पर पारे का आधिक्य अलग हो जाता है। संरस का फिर भभकों में स्रवण करते हैं। पारा उड़ कर एक ओर चला जाता है, और भभके में चांदी रह जाता है। इसी पारे को फिर काम में लाते हैं।

इस विधि की प्रतिक्रियायें समझना कठिन है। कुछ प्रतिक्रियायें इस प्रकार हैं—

(१) सोडियम क्लोराइड और तूतिये के योग से (जो ताम्र माक्षिक के जारण से बना)—

$$CuSO_4 + 2NaCl = CuCl_2 + Na_2SO_4$$

(२) क्यूप्रिक क्लोराइड और चांदी के योग से—

$$2CuCl_2 + 2Ag = Cu_2Cl_2 + 2AgCl$$

(३) सिलवर क्लोराइड फिर पारे से योग करके—

$$2AgCl + 2Hg = Hg_2Cl_2 + 2Ag$$

यह चाँदी पारे के आधिक्य में घुल कर संरस बनाती है।

(ख) अमरीकन विधि—इस विधि का प्रयोग उन खनिजों या अयस्कों के लिये होता है जिनमें चांदी बहुत कम हो। अयस्क को महीन चूर्ण कर लिया जाता है, फिर इसमें पानी और पारा मिला कर ढलवाँ लोहे के कड़ाहों में इसे पीसते हैं। थोड़ा सा नमक और तूतिया भी मिला दिया जाता है। इस प्रकार बने संरस को धोते हैं, और कैनवस के थैलों में निचोड़ते हैं। बाद को संरस को लोहे के भभकों में रखकर स्रवित करते हैं। पारा उड़ जाता है और भभके में चांदी रह जाती है।

रासायनिक प्रतिक्रियायें इस प्रकार समझी जा सकती हैं—मान लीजिए कि हमारा अयस्क सिलवर ग्लांस (Ag_2S) है। पहले तो **मेजिस्ट्रल** अर्थात् ताँबे और लोहे के सलफेटों का मिश्रण नमक के साथ प्रतिक्रिया करके ताँबे और लोहे के क्लोराइड देगा। यह क्यूप्रिक क्लोराइड अयस्क से इस प्रकार प्रतिक्रिया करेगा—

$$Ag_2S + 2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + 2AgCl + S$$
$$Ag_2S + Cu_2Cl_2 = Cu_2S + 2AgCl$$

सिलवर क्लोराइड नमक (NaCl) विलयन में घुला रहता है। अब पारे की इस पर निम्न प्रकार प्रतिक्रिया होती है—

$$2AgCl + 2Hg = Hg_2Cl_2 + 2Ag$$

यह चाँदी पारे के साथ संरस बनाती है।

पार्क्स-विधि (Parkes Process)—यह विधि इस सिद्धान्त पर निर्भर है कि पिघला जस्ता और पिघला सीसा आपस में अमिश्र्य हैं, और चाँदी दोनों में ही घुलती है, पर जस्ते में कहीं अधिक घुलती है और सीसे में कम। अतः अयस्क को पहले तो सीसे के साथ संकरित करते हैं जैसा कि खर्पर विधि में था। अब इस मिश्र धातु को पिघला लेते हैं, और फिर इसमें जस्ता छोड़ते हैं। जस्ते में चाँदी अधिक घुलती है अतः यह सीसे में से निकल कर बहुत कुछ जस्ते वाली तह में आ जाती है। चाँदी और जस्ते की यह मिश्रधातु (संकर) सीसे की तह पर तैरने लगती है। छेददार झन्नियों द्वारा इस मिश्र धातु को अलग कर लेते हैं। इस मिश्रधातु (संकर) को यदि भभके में गरम किया जाय तो जस्ता (जो अधिक वाष्प-शील है) उड़ कर अलग हो जाता है और चाँदी पीछे रह जाती है।

पैटिन्सन विधि—इस विधि से वस्तुतः चाँदी पृथक् तो नहीं की जाती, पर खानों में से निकले अयस्क में (जहाँ यह सीसे के साथ **आर्जेण्टिफेरस लेड अयस्क** से मिली होती है) इसकी सान्द्रता बढ़ायी जा सकती है। १ टन अयस्क में २५% प्रतिशत (५ हंडरवेट) सीसा होता है, और आरंभ में इतने अयस्क में चाँदी केवल २० औंस (अर्थात् ०·२ प्रतिशत) होती है।

पैटिन्सन विधि में कला-नियम (phase rule) का उपयोग किया जाता है। चांदी और सीसे की मिश्रधातु को गला लिया जाता है। और फिर गले हुये पदार्थ को धीरे धीरे ठंढा करते हैं। ऐसा करने पर पहले तो शुद्ध सीसे के मणिभ पृथक् होते हैं जिन्हें अलग कर दिया जाता है। अब फिर गरम करके गलाते हैं, और फिर ठंढा करते हैं। अब कुछ और सीसा दूर हो जाता है। ऐसा कई बार करने पर बहुत सा सीसा दूर हो जाता है, और इस प्रकार मिश्रधातु में चाँदी की प्रतिशत मात्रा बढ़ जाती है। यह मात्रा तब तक ही बढ़ सकती है, जब तक सुद्राव या समावस्थी बिन्दु (eutectic point) न आ जाय। ऐसे बिन्दु के आने पर सीसा और

चांदी दोनों ही पृथक् होने लगते हैं और चाँदी की सान्द्रता आगे नहीं बढ़ायी जा सकती। यह समावस्थी बिन्दु ३०३° पर है जब कि चाँदी की मात्रा २% होती है। इस प्रकार इस विधि से लगभग $\frac{7}{8}$ भाग सीसा चांदी में से अलग कर दिया जाता है।

अब इस मिश्रधातु में से खर्पर विधि द्वारा चाँदी अलग कर ली जा सकती है।

सायनाइड विधि—इस विधि का उपयोग इस आधार पर है कि सिलवर आयन सायनाइड आयन के साथ एक संकीर्ण विलेय आयन बनाता है। अतः चांदी के यौगिक पोटैसियम या सोडियम सायनाइड के विलयन में घुल जाते हैं।

सिलवर ग्लांस अयस्क, Ag_2S, को अच्छी तरह पीसा जाता है, और फिर कई घण्टे तक इसे सोडियम सायनाइड के विलयन के संसर्ग में छोड़ रखते हैं। जो सोडियम सलफाइड बनता है उसे हवा से उपचित करके सोडियम सलफेट बना देते हैं, और इसे अलग कर लिया जाता है। ऐसा होने का लाभ यह है कि इसके अलग होते ही और सिलवर सलफाइड प्रतिक्रिया में भाग लेने लगता है (यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है)—

$$Ag_2S + 4NaCN \rightleftharpoons 2Na\,[Ag\,(CN)_2] + Na_2\,S$$

अथवा

$$Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{--}$$
$$2Ag^+ + 4CN^- \rightleftharpoons 2\,[Ag\,(CN)_2]^-$$

सोडियम आर्जेण्टी-सायनाइड के विलयन में, जो इस प्रकार प्राप्त होता है, जस्ते की रज या छीलन डाली जाती है। ऐसा करने पर चाँदी अवक्षिप्त हो जाती है—

$$2NaAg\,(CN)_2 + Zn = Zn\,(CN)_2 + 2NaCN + 2Ag$$

अथवा

$$2Ag\,(CN)_2^- + Zn = Zn^{++} + 2Ag + 4CN^-$$

चाँदी के अवक्षेप को छान कर पोटैशियम नाइट्रेट के साथ गला लेते हैं। पोटैशियम नाइट्रेट जस्ता आदि की बची-खुची अशुद्धियों का उपचयन कर देता है।

हाइपो विधि (पर्सीपेटेरा विधि)—Percy-Patera process)—अयस्क का नमक के साथ जारण करते हैं। ऐसा करने पर सिलवर क्लोराइड बनता है। सिलवर क्लोराइड हाइपो के विलयन में विलेय है—

$$AgCl + Na_2S_2O_3 = AgNaS_2O_3 + NaCl$$

अथवा

$$2AgCl + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2NaCl$$
$$Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 = Na_4Ag_2\ (S_2O_3)_3$$

अब यदि इस द्विगुण लवण में सोडियम सलफाइड का विलयन छोड़ा जाय तो सिलवर सलफाइड का अवक्षेप मिलेगा।

$$Na_4Ag_2\ (S_2O_3)_3 + Na_2S = Ag_2S + 3Na_2S_2O_3$$

इस सलफाइड को छान लेते हैं, फिर इसका जारण करते हैं और सीसा मिला कर मिश्रधातु बना लेते हैं। फिर खर्पर विधि द्वारा इसमें से चाँदी अलग की जा सकती है।

परमाणुभार—इसका परमाणु भार बड़ी सावधानी से रिचार्ड्स (Richards) ने निकाला है। (१) सिलवर क्लोराइड की ज्ञात मात्रा को गलाने पर कितनी चाँदी मिलती है, इसका पता चलाया गया। इस काम के लिये कई बार सिलवर नाइट्रेट का मणिभीकरण किया गया और इसे चूने पर गला कर हाइड्रोजन में गरम करके शुद्ध चाँदी प्राप्त की गयी। नाइट्रिक ऐसिड को भी कई बार भभके द्वारा स्रवण करके शुद्ध किया। अति शुद्ध नमक के प्रयोग से सिलवर क्लोराइड बनाया। (२) शुद्ध अमोनियम क्लोराइड से कितना सिलवर क्लोराइड बनता है, यह भी पता लगाया। (३) दिये हुए चाँदी के भार से कितना सिलवर नाइट्रेट बनता है, यह भी मालूम किया। इस प्रकार

$$\frac{AgCl}{Ag} = \text{क}, \quad \frac{NH_4Cl}{AgCl} = \text{ख}, \quad \frac{AgNO_3}{Ag} = \text{ग}$$

यदि H = १.००७६, और N = १४.००८, तो इन निष्पत्तियों से चाँदी और क्लोरीन दोनों का परमाणुभार निकाल सकते हैं—(O = १६)—

यदि Ag = य, Cl = र

य + र = क य ··· (१)

१४.००८ + ४.०३०४ + र = ख (य + र) ···(२)

य + ६२.००८ = ग य ···(३)

इनमें से किन्हीं दो समीकरणों से य, और र का मान निकाला जा सकता है।

प्रयोग से यह देखा गया कि चाँदी का परमाणुभार १०७·८८० और क्लोरीन का ३५·४५७ है।

चाँदी के गुण—चाँदी की श्वेत सुन्दर धात्विक आभा होती है। इसमें बहुत दृढ़ता होती है। ताँबे के साथ मिल जाने पर यह दृढ़ता और बढ़ जाती है। यह घनवर्धनीश और तन्य है; इसीलिये आभूषणों के बनाने में इतना काम आती है। शुद्ध चाँदी कुछ अधिक नरम होती है, अतः बहुधा इसमें ७½% ताँबा मिला रहता है। यह ताप और विद्युत् की सब से अच्छी चालक है। इसका द्रवणांक ६६१·५° है, अर्थात् लगभग वही तापक्रम जिस सीमा तक बुन्सन बर्नर की सहायता से मूषायें गरम की जा सकती है।

सिक्के में चाँदी का अनुपात निकालना—सिक्के की मिश्रधातु का एक टुकड़ा लेकर तौलो। इसे अस्थि-भस्म (boneash) की बनी खर्परा पर रख कर शुद्ध सीसे के साथ मफेल (muffle) भ्राष्ट्र (चित्र ६२) में गरम करो। इस भ्राष्ट्र में अग्निजित् मिट्टी की बनी कन्दु (oven) बाहर से ज़ोरों से गरम की जाती है। मफेल का मुँह ढीला बन्द रहता है, जिससे हवा भीतर जाती रहे। प्रतिक्रिया में ताँबे का उपचयन हो जाता है। ताम्र ऑक्साइड सीस ऑक्साइड में घुल जाता है। ये दोनों खर्परा में शोषित हो जाते हैं, और चाँदी रह जाती है।

पिघली चाँदी अपने आयतन का २२ गुना आयतन ऑक्सीजन का अपने में घोल सकती है। पर ठोस पड़ने पर यह ऑक्सीजन सनसना कर फिर बाहर निकल आता है। ऐसा होने पर चाँदी का पृष्ठ विचित्र रूप का हो जाता है। इस दृश्य को चाँदी का थुकन "spitting" कहते हैं।

चाँदी धातु निष्क्रिय पदार्थों में से है। यह ऑक्सीजन से प्रतिक्रिया नहीं करती, क्लोरीन के योग से यह सिलवर क्लोराइड देती है, ब्रोमीन और आयोडीन का भी इस पर प्रभाव इसी प्रकार का होता है, परन्तु सापेक्षतः धीरे धीरे ब्रोमाइड और आयोडाइड बनते हैं। गन्धक और चाँदी के योग से सिलवर सलफाइड, Ag_2S, बनता है। रबर के बद्धये

में चवन्नी, अठन्नी इसीलिये काली पड़ जाती हैं (रबर में गन्धक होता है) ।

चित्र ६२—खर्पर विधि की मफेल भ्राष्ट्र

$$2Ag + S = Ag_2S$$

$$2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2$$

गन्धक के सान्द्र तेजाब और सभी सान्द्रता के शोरे के तेज़ाब को छोड़ कर और किसी अम्ल का चाँदी पर प्रभाव नहीं पड़ता। गन्धक के सान्द्र तेज़ाब के साथ गरम करने पर सिलवर सलफेट बनता है—

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

शोरे के तेजाब के साथ सिलवर नाइट्रेट—

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + 2H_2O + NO$$

विलयनों में सिलवर आयन सम्बन्धी प्रतिक्रियायें—(१) विलयनों में सभी सिलवर लवण क्लोराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइडों के साथ सिलवर हैलाइडों के अवक्षेप देते हैं जो नाइट्रिक ऐसिड में विलेय नहीं हैं—

$$AgNO_3 + HCl = AgCl \downarrow + HNO_3$$

$$AgNO_3 + KBr = AgBr \downarrow + KNO_3$$

$$AgNO_3 + KI = AgI \downarrow + KNO_3$$

अथवा

$$Ag^+ + Cl^+ \text{ (or } Br^- \text{ or } I^-) \rightarrow AgCl \text{ (or } AgBr \text{ or } AgI) \downarrow$$

अन्य अनेक ऐसिड आयनों के साथ भी सिलवर लवण अवक्षेप देते हैं पर वे अवक्षेप नाइट्रिक ऐसिड में विलेय हैं।

निम्न सिलवर लवण पानी में विलेय हैं—नाइट्रेट, सलफेट, क्लोराइड क्लोरेट, परक्लोरेट, और परमैंगनेट।

शेष लवण पानी में अविलेय हैं। सिलवर नाइट्रेट और उन ऐसिडों के विलेय लवणों के संसर्ग से भिन्न भिन्न रंगों के अवक्षेप आते हैं जिनका विस्तार नीचे दिया जाता है—

श्वेत अवक्षेप		हलका पीला अवक्षेप	भूरा अवक्षेप
१. क्लोराइड	६, मेटा फॉसफेट	ब्रोमाइड	आर्सीनेट
२. सायनाइड	७. ऑक्ज़ेलेट	**पीला अवक्षेप**	**लाल अवक्षेप**
३. थायोसायनेट	८. बोरेट	१. आयोडाइड	क्रोमेट
४. फेरोसायनाइड	९. सलफाइट	२. फॉसफेट	**काले अवक्षेप**
५. पायरोफॉसफेट	१० थायोसलफेट	३ आर्सेनाइट	१. सलफाइड
		नारंगी अवक्षेप	२. हाइड्रौक्साइड
		फेरिसायनाइड	और अपचायक रसों से

सिक्कों में चाँदी—बाज़ार में जो चाँदी मिलती है उसमें थोड़ा सा ताँबा अवश्य मिला होता है, क्योंकि शुद्ध चाँदी के सिक्के बहुत नरम होंगे और उनसे काम न चलेगा। पुराने सिक्कों में १००० भाग में ९०० भाग के लगभग चाँदी होती थी। पर अब तो बहुत कम होती है। टकसालों में मफेल भट्ठियों में सीसा के साथ चाँदी को गला कर पता लगाते हैं कि इसमें कितनी चाँदी है। ताँबे का उपचयन हो जाता है। ताम्र ऑक्साइड पिघले सीसे में घुल जाता है, और चाँदी रह जाती है।

चाँदी के लवणों के विलयन में सोना या प्लैटिनम वर्ग के अतिरिक्त और चाहे, कोई भी धातु डाल दो, चाँदी अवक्षिप्त हो जायगी।

$$2AgNO_3 + Zn = ZnAg\,(NO_3)_2 + 2Ag$$
$$2AgNO_3 + Cu = Cu\,(NO_3)_2 + 2Ag$$

सिलवर आयन से धातु चाँदी अधिकांश सभी अपचायक रसों द्वारा मिल जाती है जैसे प्रकाश, नवजात हाइड्रोजन, आर्सीनाइट, फेरस लवण, ग्लूकोज़ आदि।

चाँदी के लवण

चाँदी का मुख्य ऑक्साइड Ag_2O है, पर एक परौक्साइड Ag_2O_2 भी पाया जाता है। सिलवर नाइट्रेट के विलयन में यदि कॉस्टिक सोडा का विलयन छोड़ा जाय तो सिलवर ऑक्साइड, Ag_2O, का अवक्षेप आवेगा क्योंकि सिलवर हाइड्रौक्साइड स्थायी नहीं है।

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + NaNO_3 + H_2O$$

इसे छान कर १००° पर सुखाया जा सकता है। यह काला चूर्ण है। १५३३० भाग पानी में केवल १ भाग घुलता है। विलयन में थोड़ी सी क्षारता होती है। कार्बनिक रसायन में नम (moist) रजत ऑक्साइड का अच्छा उपयोग होता है—

(१) वाम—क्लोरो सक्सिनिक $\xrightarrow[KOH]{}$ दक्ष-मेलिक ऐसिड

परन्तु—

वाम—क्लोरो सक्सिनिक ऐसिड $\xrightarrow[Ag_2O]{}$ वाम-मेलिक ऐसिड

(२) शुष्क Ag_2O से—

$$2C_2H_5I + Ag_2O = 2AgI + C_2H_5OC_2H_5$$

रजत ऑक्साइड ३००° तक गरम करने पर विभाजित हो जाता है और चाँदी मिलती है—

$$2Ag_2O \rightarrow 4Ag + O_2$$

यह ऑक्साइड अमोनिया में उसी प्रकार विलेय है जैसे रजत क्लोराइड।

रजत परौक्साइड, Ag_2O_2—इसे सच्चा परौक्साइड कहना कठिन है। यदि ३ प्रतिशत पोटैसियम परसलफेट, $K_2S_2O_8$, के विलयन के १००० c.c. लेकर इसमें १० प्रतिशत रजत नाइट्रेट के विलयन के १०० c.c.

मिलाये जायँ और यदि अवक्षेप को शीघ्र नीचे बैठा दिया जाय, तो रजत परौक्साइड मिलेगा। इसे मामूली कमरे के तापक्रम पर ही सुखाना चाहिये। यह काला चूर्ण पदार्थ है। अम्लों के योग से यह ऑक्सीजन देता है—

$$2Ag_2O_2 + 2H_2SO_4 = 2Ag_2SO_4 + O_2 + 2H_2O$$

यह इतना प्रबल उपचायक अर्थात् ऑक्सीकारक है कि अमोनियम लवणों को नाइट्रेटों में परिणत कर सकता है।

रजत कार्बोनेट, Ag_2CO_3—रजत नाइट्रेट के विलयन में यदि सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ा जाय, तो रजत कार्बोनेट का अवक्षेप आवेगा। यह सुखाने पर पीला सा चूर्ण देता है। रजत ऑक्साइड को कार्बन द्विऑक्साइड से संयुक्त करने पर भी यह बनता है।

रजत कार्बोनेट को गरम किया जाय तो ऑक्साइड मिलेगा।

$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$$

रजत फ्लोराइड, AgF—यह पानी में विलेय है; यद्यपि अन्य रजत हैलाइड पानी में अविलेय हैं। रजत कार्बोनेट और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से यह बनाया जा सकता है—

$$Ag_2CO_3 + 2HF = 2AgF + H_2O + CO_2$$

विलयन का मणिभीकरण करने पर इसके मणिभ मिलेंगे। यह आसानी से निर्जल नहीं किया जा सकता। इसका स्थायी हाइड्रेट $AgF.H_2O$ है। पानी को कीटाणु रहित करने में कभी कभी इसका उपयोग होता है।

रजत क्लोराइड, $AgCl$—प्रकृति में यह हौर्न सिलवर के रूप में पाया जाता है। रजत नाइट्रेट के विलयन में कोई भी क्लोराइड छोड़ने पर यह मिलता है—

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$

यह तप्त चाँदी पर क्लोरीन प्रवाहित करके भी बनाया जा सकता है। रजत क्लोराइड पानी और अम्लों में अविलेय है—१ लिटर पानी में १·६ मिलीग्राम के लगभग विलेय। पर अमोनिया, पोटैसियम सायनाइड अथवा हाइपो के विलयन में घुल जाता है। इन द्रव्यों के साथ निम्न संकीर्ण यौगिक बनते हैं—

$$Ag(NH_3)_2Cl,\ KAg(CN)_2, \text{ और } K_4Ag_2(S_2O_3)_3$$

इनका उल्लेख पहले किया जा चुका है।

नम रजत क्लोराइड को कास्टिक सोडा और द्राक्षशर्करा (ग्लूकोज़) के साथ यदि उबाला जाय तो पहले श्याम-धूसर वर्ण का चूर्ण बनता है, और फिर धूसर चूर्ण रजत धातु का बनता है। शर्करा का उपचयन हो जाता है, और इससे भूरे रंग का विलयन बनता है।

$$2AgCl + 2NaOH = Ag_2O + 2NaCl + H_2O$$
$$Ag_2O = 2Ag + O$$
$$\text{द्राक्षशर्करा} + O = \text{उपचित पदार्थ}$$

रजत क्लोराइड को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर (अथवा पोटैसियम सायनाइड के साथ गलाने पर) चाँदी मिलती है—

$$4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4NaCl + 4Ag + 2CO_2 + O_2$$

हाइड्रोजन गैस के प्रवाह में गरम करने पर भी यह चाँदी देता है—

$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl$$

जस्ता और हलके गन्धक के तेजाब के योग से भी यह प्रतिक्रिया होती है—

$$2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag$$

अथवा—

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H(\text{नवजात})$$
$$2AgCl + 2H = 2HCl + 2Ag$$

यदि रजत क्लोराइड को पोटैसियम आयोडाइड या ब्रोमाइड के संपर्क में रक्खा जाय, तो यह रजत ब्रोमाइड और रजत आयोडाइड में परिणत हो जायगा। इसका कारण यह है कि रजत क्लोराइड की अपेक्षा रजत ब्रोमाइड या आयोडाइड कम विलेय है।

$AgCl$ का विलेयता गुणनफल $= [Ag^+][Cl^-] = १\cdot२ \times १०^{-१०}$
$AgBr$ का विलेयता गुणनफल $= [Ag^+][Br^-] = ३\cdot५ \times १०^{-१३}$
AgI का विलेयता गुणनफल $= [Ag^+][I^-] = १\cdot७ \times १०^{-१६}$

रजत ब्रोमाइड, $AgBr$—रजत नाइट्रेट के विलयन में पोटैसियम ब्रोमाइड का विलयन डालने पर रजत ब्रोमाइड का हलका पीला अवक्षेप मिलता है। यह अवक्षेप हलके अमोनिया विलयन में नहीं घुलता पर सान्द्र

अमोनिया में घुल जाता है। यह सुखाया जा सकता है, प्रकाश में यह क्लोराइड के समान नीला तो नहीं पड़ता, पर फिर भी इसमें पारिर्वतन अवश्य हो जाता है।

रजत ब्रोमाइड को गरम करने पर लाल द्रव मिलता है।

यह ब्रोमाइड भी हाइपो विलयन में विलेय है।

रजत आयोडाइड, AgI—यह रजत नाइट्रेट के विलयन में पोटैसियम आयोडाइड का विलयन मिलने पर अवक्षिप्त होता है। यह गहरे पीले रंग का होता है, और पानी में अन्य हैलाइडों की अपेक्षा बहुत कम विलेय है। यह सान्द्र अमोनिया में भी कम ही घुलता है। इसमें यह विचित्र बात है कि —४०° से १४७° तक के बीच के तापक्रमों पर यह गरम करने से सिकुड़ता और ठंडे किये जाने पर फैलता है।

रजत आयोडाइड पोटैसियम आयोडाइड के सान्द्र विलयन में काफी घुल जाता है। ऐसी अवस्था में $KAgI_2$ बनता है।

रजत क्लोरेट, $AgClO_3$—पानी में यदि रजत ऑक्साइड छितरा दिया जाय और क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो आरंभ में तो सिलवर क्लोराइड और हाइपोक्लोराइट बनते हैं, जैसे क्षार और क्लोरीन की प्रतिक्रिया में बना करते हैं, पर हाइपोक्लोराइट शीघ्र ही रजत क्लोरेट में परिवर्तित हो जाता है। यह विलेय लवण है, अतः छान कर इसमें से रजत क्लोराइड दूर किया जा सकता है।

$$Ag_2O + Cl_2 = AgCl + AgClO$$

$$3Ag_2O + 3Cl_2 = AgClO_3 + 5AgCl$$

रजत सलफाइड, Ag_2S—यह आर्जेण्टाइट अयस्क के रूप में प्रकृति में पाया जाता है। यदि रजत नाइट्रेट को पानी में घोल कर उसमें हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय, तो रजत सलफाइड का काला अवक्षेप आवेगा जो नाइट्रिक ऐसिड में विलेय है।

रजत सलफाइट, Ag_2SO_3—यह रजत नाइट्रेट और सोडियम सलफाइट के विलयनों को मिलाने पर बनता है। यह पानी और सलफ्यूरस ऐसिड में अविलेय है और गरम करने पर विभाजित हो जाता है—

$$Ag_2SO_3 \rightarrow Ag_2O + SO_2$$

रजत सलफेट, Ag_2SO_4—चाँदी को तीव्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह बनता है—

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

रजत कार्बोनेट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से भी यह बन सकता है। रजत सलफेट पानी में कम विलेय है, पर सलफ्यूरिक ऐसिड के आधिक्य में अच्छी तरह घुल जाता है। यदि सिलवर नाइट्रेट के विलयन में अमोनियम सलफेट का सान्द्र विलयन डाला जाय तो रजत सलफेट का सफेद् अवक्षेप आवेगा।

यह $Ag_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ के समान फिटकरी भी बनाता है।

रजत थायोसलफेट, $Ag_2S_2O_3$—रजत नाइट्रेट के विलयन को यदि सोडियम थायोसलफेट (हाइपो) के सान्द्र विलयन में थोड़ा थोड़ा छोड़ा जाय तो धूसर वर्ण का अवक्षेप आवेगा। इसे अच्छी तरह धो डाला जाय और फिर अमोनिया में घोल कर नाइट्रिक ऐसिड से पुनः अवक्षिप्त किया जाय और जो अवक्षेप आवे उसे छन्ना कागजों के बीच में रख कर सुखा लिया जाय। ऐसा करने पर वर्फ के समान श्वेत पदार्थ मिलेगा।

पर यदि उलटा किया जाय, अर्थात् रजत नाइट्रेट के शिथिल विलयन में यदि सोडियम थायोसलफेट का विलयन तब तक मिलाया जाय जब तक हलका पर स्थायी अवक्षेप न आ जाय, और इस अवक्षेप को छान कर दूर कर दिया जाय, और फिर छने हुए विलयन में एलकोहल मिला कर अवक्षेप लाया जाय, तो एक मणिभीय पदार्थ मिलेगा जो सोडियम सिलवर थायोसलफेट का है।

यदि हाइपो के विलयन में सिलवर क्लोराइड को संतृप्तता तक घोला जाय तो जो विलेय संकीर्ण यौगिक मिलता है वह $2Na_2S_2O_3 . Ag_2S_2O_3 . H_2O$ का है।

रजत नाइट्राइड, Ag_3N—विस्फोटक चाँदी—Fulminating silver—तुरत के अवक्षिप्त सिलवर ऑक्साइड पर अमोनिया का योग करने से यह बनता है। यह काला विस्फोट चूर्ण है।

रजत नाइट्राइट, $AgNO_2$—सोडियम नाइट्राइट का कुछ गरम विलयन यदि रजत नाइट्रेट के विलयन में मिलाया जाय, तो इस मिश्रण के ठंढा

करने पर सफेद मणिभीय अवक्षेप रजत नाइट्राइट का मिलेगा। यह गरम करने पर विभाजित हो जाता है।

रजत नाइट्रेट, $AgNO_3$—चाँदी के लवणों में यह सब से प्रसिद्ध है। यह चाँदी को नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर बनाया जाता है। विलयन के मणिभीकरण करने पर यह समचतुर्भुजीय नीरंग मणिभ देता है।

रजत नाइट्रेट के मणिभों में पानी नहीं होता। ये मणिभ पानी में बहुत घुलते हैं—०° पर १०० ग्राम पानी में १२१·६ ग्राम। गरम पानी में जितना भी चाहो रजत नाइट्रेट घोल लो, यहाँ तक कि चाहे यह कहो कि १३३° पर १०० ग्राम में १६४१ ग्राम रजत नाइट्रेट घुला है अथवा यह कि १०० ग्राम पिघले रजत नाइट्रेट में ५·१५ ग्राम पानी घुला है।

रजत नाइट्रेट २१२° पर पिघलता है। और अधिक गरम किये जाने पर पहले यह रजत नाइट्राइट देता है, पर रक्त तप्त होने पर चाँदी, नाइट्रोजन के ऑक्साइड, नाइट्रोजन और ऑक्सीजन देता है। मुख्य प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

डाक्टरों के यहाँ रजत नाइट्रेट को लूनर कॉस्टिक कहते हैं। इसमें कार्बनिक पदार्थ को उपचित करने की क्षमता है। आँखों के रोहे दूर करने में इसके विलयन का उपयोग है।

रजत नाइट्रेट से हाथ पर और कपड़ों पर काले दाग़ पड़ जाते हैं। अतः इसका उपयोग धोबी लोग निशान लगाने के लिये कर सकते हैं। सिर के बालों को काला करने के काम भी यह आता है।

रजत फॉसफेट, Ag_3PO_4—किसी भी विलेय ऑर्थो फॉसफेट के विलयन को रजत नाइट्रेट के विलयन में छोड़ने पर सामान्य रजत ऑर्थो फॉसफेट, Ag_3PO_4, का पीला अवक्षेप आता है; गरम करने पर इसका रंग भूरा पड़ जाता है। चाँदी के और भी कई फॉसफेट ज्ञात हैं।

रजत एसिटिलाइड, Ag_2C_2 —रजत नाइट्रेट के पानी के विलयन में यदि एसिटिलीन गैस प्रवाहित की जाय तो श्वेत अवक्षेप आता है जो संभवतः आरम्भ में $[Ag_2C_2. AgNO_3]$ है, पर बाद को Ag_2C_2 हो जाता है।

रजत सायनाइड, AgCN—रजत नाइट्रेट और पोटैसियम सायनाइड के विलयन को मिलाने पर दही सा जो सफेद अवक्षेप आता है वह रजत सायनाइड का है। यदि पोटैसियम सायनाइड ज्यादा पड़ जायगा तो यह अवक्षेप घुल जायगा, और संकीर्ण यौगिक, $KAg(CN)_2$, बनेगा। रजत सायनाइड गरम किये जाने पर चाँदी देता है।

रजत थायोसायनेट, AgCNS—रजत नाइट्रेट के विलयन में पोटैसियम थायोसायनेट विलयन छोड़ने पर श्वेत अवक्षेप रजत थायो-सायनेट का आता है। पोटैसियम थायोसायनेट के आधिक्य होने पर यह अवक्षेप घुल जाता है और $KAg(CNS)_2$ बनता है।

दर्पण बनाना

दर्पण बनाने से हमारा अभिप्राय उस क्रिया से है जिस के द्वारा साधारण काँच की पट्टिका के एक पृष्ठ पर चाँदी चढ़ायी जाती है। सन् १८४० से पहले तो दर्पण बनाने में चाँदी नहीं चढ़ाते थे, बल्कि यह करते थे कि काँच के एक पृष्ठ पर वंग-पत्र बिछा देते थे, और फिर उस पर पारा मलते थे। पारा और वंग का संरस काँच पर चढ़ कर दर्पण बना देता था। सन् १८३५ में लीबिग (Liebig) ने यह देखा कि यदि काँच के किसी बर्तन में अमोनियक रजत नाइट्रेट के विलयन को एलडीहाइड के साथ गरम किया जाय तो बर्तन चारों ओर से दर्पण की भाँति चमकने लगता है। बात यह है कि बर्तन के भीतरी पृष्ठ पर चाँदी के छोटे छोटे कण जमा हो गये हैं।

काँच पर चाँदी चढ़ाने के अनेक नुसखे हैं। एक नीचे दिया जाता है—

(१) ८० ग्राम रजत नाइट्रेट (सिलवर नाइट्रेट) और १२० ग्राम अमोनियम नाइट्रेट को एक लीटर पानी में अलग घोलो। तीसरे बर्तन में ८०० c.c. पानी लो और इसमें दोनों विलयनों के १००-१०० c.c. मिलाओ, मिश्रण को थोड़ी देर रख छोड़ो, और ऊपर से साफ विलयन को निथार लो।

(२) १५ ग्राम चीनी में १५ ग्राम सिरका मिला कर ५० c.c. पानी में आधे घंटे उबालो। इस प्रकार विपर्यस्त शर्करा (invert sugar) बन गयी। इसे ठंढा कर लो और इसका आयतन पानी मिला कर १२० c.c. लो।

दर्पण बनाने के लिये बिलकुल चौरस मेज लेनी चाहिये। काँच के प्रति वर्ग इंच के लिये १५ c.c. विलयन नं० १ लो और इसमें ७-१०%

चीनी का ऊपर तैयार किया गया विलयन मिलाओ। जल्दी से उलट पुलट कर या हिला कर दोनों विलयनों को अच्छी तरह मिला लो और शीघ्रता-पूर्वक सावधानी से काँच पर सब जगह बराबर छोड़ दो। अपचयन (या अवकरण) प्रतिक्रिया तत्क्षण आरम्भ हो जाती है। विलयन का रंग गुलाबी, फिर बैंगनी और अन्त में काला पड़ जाता है, और ७ मिनट में विलयन फिर पारदर्शक हो जाता है।

बस काँच पर चाँदी चढ़ गयी। इस पर फिर चपड़ा या कोपल की वार्निश चढ़ा दो। ऐसा करने से चांदी की तह की रक्षा होगी, फिर ऊपर से लाल लैड (red lead) का पेंट कर दो।

फोटोग्राफी में चाँदी के लवणों का उपयोग

सन् १८२५ के लगभग नीप्से डि-सेंट विक्टर (Niepce de Saint Victor) ने फोटोग्राफी का पहली बार सिद्धान्त निकाला। उसने यह देखा कि बूडिया का शिलाजीत धूप में रख छोड़ने पर ऐसा परिवर्त्तित हो जाता है कि वह कार्बनिक विलायकों में फिर नहीं घुलता। प्रकाश द्वारा यह परिवर्तन हुआ।

वस्तुतः १८३८ में डैगुरे (Daguerre) ने प्रकाश द्वारा चित्र उतारने का पहला प्रयोग किया। उसने देखा कि यदि चाँदी का पालिश किया हुआ प्लेट लिया जाय और इस पर आयोडीन की वाष्प या इसका विलयन छोड़ा जाय तो रजत आयोडाइड उसी स्थान पर केवल बनेगा जहां रोशनी न पड़ रही हो।

आज कल जिलेटिन-सिलवर ब्रोमाइड के जो काग़ज़ फोटोग्राफी में काम आते हैं उनका प्रयोग मेडोक्स (Maddox) ने १८७१ में पहली बार किया था। फोटोग्राफी में केमरा का प्रयोग फॉक्स टेल्बो (Talbot) ने १८४१ में पहली बार किया।

फोटोग्राफिक प्लेट—काँच के प्लेटों पर जिलेटिन में आलसित (suspended) सिलवर ब्रोमाइड (जिसमें थोड़ा सा सिलवर आयोडाइड भी मिला होता है) का पर्त चढ़ा रहता है। सिलवर हैलाइड के कण कितने बड़े हैं, इस पर इन प्लेटों की आलोक-ग्राहकता निर्भर है। इन प्लेटों पर केमेरा द्वारा जब रोशनी पड़ती है, तो प्रत्यक्ष तो कोई परिवर्त्तन नहीं मालूम होता, पर फिर भी प्लेट पर गुप्त चित्र (latent image) खिंच जाता है। जिन स्थलों पर रोशनी पड़ी है, वहाँ वह चित्र उभारा जा सकता है। गुप्त चित्र को

उभारने का नाम "डेवेलप" करना है। इस विधि में रजत लवण को अपचित करके चाँदी में परिणत कर लेते हैं। जिन रसों का प्रयोग इस काम के लिये होता है, उन्हें "डेवेलपर" कहते हैं।

सभी डेवेलपर प्रबल अपचायक रस हैं। अपचायकों में सब से मामूली तो फेरस ऑक्ज़ेलेट है, पर जिनका उपयोग होता है उनमें से अधिकांश ऐमिनो-फीनोल हैं। सिलवर ब्रोमाइड पर उनकी प्रतिक्रिया इस प्रकार होती है—

$$AgBr + H\text{य} = Ag + HBr + \text{य}$$ ।

गुप्त चित्र में सूक्ष्म सा जो चाँदी का कण है वह इस प्रतिक्रिया में उत्प्रेरक का काम करता है।

डेवेलप करना—डेवेलेप करने का काम "डार्करूम" अर्थात् अंधेरे कमरे में किया जाता है। यदि कुछ देखना हुआ तो लाल रोशनी का प्रयोग कर सकते हैं। दो डेवेलपरों के नुसखे यहाँ दिये जाते हैं—

(१) पायरोगैलोल डेवेलपर—५ औंस पानी में ३० ग्रेन सोडियम सलफाइट, २० ग्रेन सोडियम कार्बोनेट, और १० ग्रेन पायरोगैलोल। तीनों दिये गये क्रम से ही मिलाने चाहिये।

(२) मीटोल-हाइड्रोक्विनोन डेवेलपर—मीटोल ७ ग्रेन; हाइड्रोक्विनोन ३० ग्रेन; सोडियम सलफाइट के मणिभ २२० ग्रेन; सोडियम कार्बोनेट ४०० ग्रेन; पानी १० औन्स। १०% पोटैसियम ब्रोमाइड का विलयन २० बूँद।

चित्र पक्का करना ("फिक्स" करना)—उभारे हुये चित्र में बिम्ब चाँदी के कण और सिलवर ब्रोमाइड का बना होता है। इसमें से सिलवर-ब्रोमाइड को अलग करना है। चित्र पक्का करने के लिए किन्हीं भी ऐसे रसों का उपयोग किया जा सकता है जो सिलवर ब्रोमाइड को तो घोल लें पर चाँदी पर जिनका असर न हो। यह काम मुख्यतः हाइपो, सोडियम थायोसलफेट, से ही लिया जाता है।

$$2AgBr + 3Na_2S_2O_3 = Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] + 2NaBr$$

इस प्रकार सोडियम सिलवर थायोसलफेट बन जाता है जो विलेय है। जब चित्र पक्का हो जाय तो प्लेट को अच्छी तरह धो डालना चाहिये, नहीं तो धीरे धीरे चांदी के कणों पर भी हाइपो का प्रभाव पड़ने लगेगा। अब प्लेट को सुखा लेना चाहिये।

इस प्रकार यदि हाइपो की सहायता से सिलवर ब्रोमाइड दूर न किया जाय तो प्रकाश में लाने पर डेवेलप किया गया प्लेट फिर खराब हो जायगा।

इस प्रकार फोटोग्राफी में **नेगेटिव** प्लेट बन गया। इसे नेगेटिव इसलिये कहते हैं कि इसमें काली चीज सफेद और सफेद चीज काली दिखायी पड़ती है।

चित्र को काग़ज़ पर उतारना—प्रिंटिंग—नेगेटिव प्लेट पर जो तसवीर है उसकी दूसरी तसवीर सिलवर ब्रोमाइड लगे खास काग़ज़ों पर उतारी जाती है। उलटी तसवीर की फिर जो उलटी तसवीर बनेगी वह वस्तुतः सीधी असली तसवीर होगी। इसे **पोज़िटिव** कहते हैं। तसवीरें छापने के कागजों में वेलॉक्स (Velox) मुख्य हैं। इन काग़ज़ों पर अंडे की सफेदी में मिला हुआ सिलवर क्लोराइड लगा होता है। ये कई जातियों के बिकते हैं। वेलॉक्स पेपर को अंधेरे कमरे में लाल रोशनी से १० फुट दूर ही रखना चाहिये।

अंधेरे कमरे में इस काग़ज़ को फ्रेम में लगा लेते हैं, और इसके एक ओर नेगेटिव रखते हैं। फिर नेगेटिव पर दो चार सैकेंड रोशनी पड़ने देते हैं। यह रोशनी नेगेटिव में होकर के छापने के काग़ज़ पर पड़ती है, और वहाँ प्रतिक्रिया करती है।

इस काग़ज़ को प्लेट की ही भांति "डेवेलेप" और "फिक्स" कर लिया जाता है।

टोनिंग अथवा उत्कर्षण—काग़ज़ पर जो चित्र बनता है उसका रंग कुरूप लाल होता है जो देखने में अच्छा नहीं लगता। इसलिए इसके उत्कर्ष की आवश्यकता होती है। काग़ज़ को स्वर्ण-क्लोराइड ($HAuCl_4$) के विलयन में छोड़ते हैं। ऐसा करने पर जहाँ जहां चांदी के कण थे, वहां वहां सोने के कण आ जाते हैं।

$$HAuCl_4 + 3Ag = HCl + 3AgCl + Au$$

वस्तुतः चांदी के कण नीचे दब जाते हैं, और ऊपर सोने के सूक्ष्म कणों का आवरण इन पर चढ़ जाता है।

बहुधा लोग फिक्स करते समय ही उत्कर्षण भी कर लेते हैं।

नेगेटिवों का संशोधन—कभी कभी नेगेटिव में बिम्ब उचित रूप से चटक

नहीं होता है। या इसके चांदी के कणों को और अधिक गहरा (intensify) करना पड़ता है, या हलका (reduce)।

गहरा करने के लिये प्रकर्षकों (intensifier) का उपयोग किया जाता है। प्लेट को मरक्यूरिक क्लोराइड में रखते हैं, और फिर अमोनिया का विलयन डालते हैं अथवा दुबारा डेवेलप करते हैं। ऐसा करने पर पारे के कण चित्र पर जम जाते हैं और चित्र चटक हो जाता है।

चित्र हलका करने के लिये अवकर्षकों (reducer) का उपयोग किया जाता है। ये चाँदी के कुछ कणों को घोल लेते हैं। बहुधा पोटैसियम परमैंगनेट और पोटैसियम परसलफेट के विलयनों का मिश्रण इस काम के लिये लिया जा सकता है अथवा पोटैसियम फेरिसायनाइड और हाइपो का विलयन।

सोना, स्वर्ण, गोल्ड, औरम, Au

स्वर्ण धातु साधारण परिचित धातुओं में सब से अधिक मूल्यवान है। संसार के समस्त सोने का २ प्रतिशत सोना प्रतिवर्ष भारत की खानों से निकलता है। सोने की दृष्टि से हमारे देश की गिनती आठवीं है। भारतवर्ष का अधिकांश सोना मैसूर की खानों से निकलता है। सन् १९३२ में यहाँ से ३२९,५७५ औन्स सोना निकला जब कि समस्त भारतवर्ष की उपज ३६९,६८२ औन्स थी। कोलर क्षेत्र में लगभग ५ खानें सोने की हैं।

थोड़ा सा सोना (६० औन्स के लगभग) सिंहभूमि, वर्मा, अनन्तपुर, धारवार, नीलगिरि और अन्य स्थानों में भी होता है।

कोलर खानों से सोना संरस और सायनाइड विधियों से ही बड़ी आसानी से निकल आता है।

कोलर खानों से सोना—यहाँ खानों के ५ विभाग हैं—मैसूर, कैस्पियन रीफ, ऊरगाँव, नन्दीद्रुग और बालाघाट। यहाँ प्रतिवर्ष ६०,००० टन सोने से युक्त प्रस्तर खनिज की खुदाई की जाती है जिनसे २८,००० औन्स सोना निकलता है। खनिज प्रस्तर क्वार्ट्ज़ के हैं जिनका रंग कहीं सफेद और कहीं नीलायमान धूसर है। इनमें कहीं कहीं तो प्रत्यक्ष सोना झलकता है।

इस प्रस्तर से सोना निम्न प्रकार निकालते हैं—

(१) अयस्क या खनिज को अच्छी तरह कूटते और फिर इसकी पिसाई करते हैं।

(२) फिर पिसे हुए अयस्क में पारा मिला कर संरस बनाते हैं।

(३) अन्त में भभके में संरस का स्रवण कर पारा उड़ा देते हैं, और सोना बच जाता हैं।

पिसाई के लिये मूसल चक्कियाँ (stamp mills) हैं। इनकी ओखली (mortar box) ५१" लम्बी, ११" चौड़ी और २½" गहरी होती है और प्रत्येक मूसल १२५० पौंड बोझ का होता है, और बिजली के मोटर के द्वारा प्रति मिनट ७½ इञ्च की ऊँचाई से गिरकर ६६ बार चोट करता है।

इन ओखलियों के सामने ही १० फुट लम्बी, ५ फुट चौड़ी संरसीकरण की पट्टिकायें कुछ ढाल पर लगी होती हैं। यह पट्टिकायें ताँबे की होती हैं जिन पर पारे का संरस चढ़ा होता है। ताँबे में से यह पारा ही अयस्क के सोने से संयुक्त होकर संरस बनाता है। हर दो घंटे पर ताँबे की पट्टिकायों पर फिर पारा चढ़ाया जाता है। सोने और पारे का जो संरस बना उसे पृथक् कर लेते हैं, शेष बचा पारा पट्टिकाओं के नीचे सामने की ओर बने प्यालेनुमा कूपों में बहा लिया जाता है।

सोना और पारे के संरस को भभकों में रखते हैं और फिर पारे को उड़ा कर दूर कर लेते हैं। पारे की ये भापें ठंढी करके फिर द्रव कर ली जाती हैं, और इस पारे का फिर संरसीकरण में उपयोग होता है। भभके में जो सोना बचा उसके "बार" बना लिये जाते हैं। इनका भार ११५० औन्स (३०-३५ सेर) तक होता है।

इस संरस विधि से खान का ७०-८० प्रतिशत सोना निकल आता है। फिर भी २०-३० प्रतिशत पत्थर में मिला रह जाता है इस बचे खुचे सोने से संयुक्त अयस्क को "टेलिंग" (tailing) या पुच्छल अयस्क कहते हैं। इस अयस्क को फिर महीन पीसा जाता है और फिर इसमें पारा मिला कर संरस बनाते हैं। इस प्रकार कुछ और (१०-१५%) सोना निकल आता है।

कहीं कहीं के पुच्छल अयस्क में लोहा या लोह माक्षिक भी मिला होता है। अतः चुम्बकीय विधि से इसे अलग कर देते हैं।

अब शेष सोना निकालने के लिये कम्बल-सान्द्रीकरण (blanket concentration) विधि का प्रयोग किया जाता है। पिसे हुए पुच्छल अयस्क को ऊनी-सूती कम्बल की बनी कई परत की दरियों पर छोड़ते हैं। अयस्क के जिस भाग में सोना कम होता है वह तो ऊपर के परत पर रह जाता है, और जिस भाग में अधिक सोना होता है, वह भारी होने के कारण नीचे के परतों पर आ जाता है। इन नीचे के कम्बलों को धुलाई

के हौज़ों में ले जाते हैं, और इन पर चूना भुरक देते हैं। पानी में सोने का सान्द्र अयस्क चला आता है। अब इसमें पारा और कुछ पोटैसियम सायनाइड छोड़ते हैं। सायनाइड के संपर्क से सोने के कण साफ हो जाते हैं, और इन साफ कणों का पारे के साथ संरस आसानी से बनता है। पारे और सोने के संरस से सोना पूर्ववत् निकाल लिया जाता है। इस प्रकार १०-१५ प्रतिशत सोना और प्राप्त हो जाता है।

अब जो अन्तिम पुच्छल अयस्क में १०-१५ प्रतिशत सोना बचा उसे सायनाइड विधि से अलग करते हैं। अयस्क में पोटैसियम सायनाइड का विलयन मिलाते हैं। सोने का संकीर्ण विलेय यौगिक बन जाता है। इसे छानते हैं, और छने हुये विलयन को जस्ते के सन्दूकों में भर कर रखते हैं। ऐसा करने पर सोने का अवक्षेप आ जाता है। इसे तपा कर शोध लेते हैं।

```
                  कुटा हुआ अयस्क
                        | मूसल चक्की में
                  पिसा अयस्क
                        | संरस विधि
   ______________________________________
   |                                     |
सोने का संरस                         पुच्छल अयस्क
   | भभके से                          २०-३०% सोना
 सोना                                    | चुम्बक द्वारा
 ७०-८०%                              लोहे रहित अयस्क
                                         | कम्बल सान्द्रीकरण
                                     सान्द्र पुच्छल अयस्क
              ___________________________|
              |                          | पारा
      अन्तिम पुच्छल अयस्क             सोने का संरस
              | KCN                      | भभके से
 विलेय संकीर्ण स्वर्ण सायनाइड            सोना
              | Zn                       १५%
           सोना
           ५-१०%
              | तपाकर
           शुद्ध सोना
```

धातुकर्म की रासायनिक प्रतिक्रियायें—सोना अधिकतर तो खानों में मुक्त अवस्था में ही मिलता है, इसमें चाँदी, और कभी कभी लोहे, बिसमथ, प्लैटिनम या पैलेडियम के भी सूक्ष्मांश मिले होते हैं। सोने का एक उल्लेखनीय अयस्क **बिसमथ औराइट**, Au_3Bi_4 (bismuth aurite) भी है, और एक **केलेवेराइट**, $AuTe_2$, (calaverite) है।

भारतवर्ष में कोलर क्षेत्र की खानों से जिस प्रकार सोना प्राप्त किया जाता है इसका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। इसके प्राप्त करने की दो विशेष विधियाँ हैं—१. क्लोरीन-निष्कर्षण विधि, २. मैक आर्थर फोरस्ट की सायनाइड विधि।

क्लोरीन निष्कर्षण (extraction) विधि—अयस्क का पहले जारण करते हैं। ऐसा करने पर इसका गन्धक या संखिया अलग हो जाता है और अयस्क खनिज भी रन्ध्रमय हो जाता है। फिर इन्हें झूठे पेंदे के कुण्डों में रखते हैं, और पानी से तर कर देते हैं। नीचे से क्लोरीन गैस प्रविष्ट करके इससे संतृप्त कर देते हैं। क्लोरीन की प्रतिक्रिया से सोना स्वर्ण क्लोराइड में परिणत हो जाता है जो विलेय है। एसबेस्टस द्वारा इसे छान लेते हैं। विलयन में फेरस सलफेट मिलाने से स्वर्ण का अवक्षेप आ जाता है।

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$$

$$AuCl_3 + 3FeSO_4 = Au + FeCl_3 + Fe_2(SO_4)_3$$

मैकआर्थर-फौरस्ट की सायनाइड (MacArthur and Forrest) विधि—हवा के ऑक्सीजन की विद्यमानता में सोना पोटैसियम सायनाइड के विलयन में घुल जाता है। कॉस्टिक पोटाश बनने के कारण विलयन क्षारीय हो जाता है—

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K\,Au(CN)_2 + 4KOH$$

इस काम के लिये सीमेंट, लकड़ी या लोहे की बड़ी बड़ी नादें (या कुंड) बना लिये जाते हैं। इनके लकड़ी के पेंदे झूठे होते हैं जिनमें छेद होते हैं, और कैनवस की चटाइयाँ रक्खी होती हैं। चटाइयों पर अच्छी तरह धोया गया माक्षिक (पायराइटीज़) अयस्क रक्खा जाता है। १२-२४ घंटे बराबर पोटैसियम सायनाइड का ०·३ प्रतिशत विलयन इस अयस्क में रिसता रहता है। सारा सोना इस सायनाइड विलयन में घुल जाता है।

विलयन में जस्ता के ताजे छीलन या जस्ता-सीसा युग्म डालते हैं। ऐसा करने पर सोने का अवक्षेप आ जाता है—

$$2KAu(CN)_2 + Zn = 2Au + K_2Zn(CN)_4$$

सोने का शोधन—इन विधियों से तैयार किये गये सोने में कुछ अंश एण्टीमनी, ताँबा, सीसा आदि धातुओं का होता है। इस अशुद्ध धातु को मूषा में सुहागा और शोरा के साथ मिला कर तपाते हैं। पिघली धातु की सतह पर जो मैल तैरने लगता है उसे काँछ कर अलग कर देते हैं।

अब भी सोने में शायद कुछ चाँदी बच रहे। इस पर गरम नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया करते हैं। ऐसा करने से चाँदी घुल जाती है, और सोना शुद्ध बच रहता है।

चाँदी-सोना मिले सिक्कों में से सोना और चाँदी अलग करनी हो तो १·८५ घनत्व के सान्द्र गन्धक के तेजाब के साथ गरम करते हैं। गरम होने पर रजत सलफेट बन कर चाँदी अम्ल में घुली रह जाती है और शुद्ध सोना अलग हो जाता है।

हमारे देश में सुनार आभूषणों के ताँबे या चाँदी से सोना निम्न प्रकार अलग करते हैं—आभूषणों में तौल से दुगुनी चाँदी मिला कर गलाते हैं। गले हुये ताँबे-चाँदी-सोने के मिश्रण को पानी में छोड़ देते हैं। धातु छोटे मोती के समान गोलियों में पृथक् हो जाती है। अब इन गोलियों को शोरे के तेजाब के साथ गरम करते हैं। चाँदी और ताँबा तो इस तेज़ाब में घुल जाते हैं पर सोना बचा रह जाता है, इसे छान लेते हैं। सोने को अब नौसादर के साथ गरम करते हैं, इस प्रकार यह शुद्ध रूप में निकल आता है।

शेष विलयन में से चाँदी निकालने के लिये इसमें ताम्रपत्र छोड़ते हैं चाँदी का अवक्षेप आ जाता है।

सोने के गुण—सुनहरी चमकती हुई इस धातु से सभी परिचित हैं। सोने के बहुत महीन पत्र बनाये जा सकते हैं जिनमें से हरी रोशनी बाहर निकलती है। ०·००००८ m. m. पतले पत्र तक बनाये जा सके हैं। यह बड़ी ही मृदु धातु (यद्यपि सीसे से कठोर) है, और इसके तार भी बारीक खिंच सकते हैं। १ इंच के घन सोने को पीटकर इतना पतला किया जा सकता है कि एक एकड़ जमीन ढक जाय। सोने का घनत्व १६·३ है और द्रवणांक १०६४°।

सोने पर वायु का कुछ भी प्रभाव नहीं पड़ता। आयोडिक ऐसिड और सेलेनिक ऐसिड को छोड़ कर किसी अम्ल की भी इससे प्रतिक्रिया नहीं होती, क्षारों का भी प्रभाव नहीं पड़ता।

सोने पर हैलोजनों की प्रतिक्रिया सफल होती है। इसी कारण अम्लराज में (नाइट्रिक और हाइड्रोक्लोरिक के सान्द्र ऐसिडों के गरम विलयन में) यह घुल जाता है और घुलने पर क्लोरऔरिक ऐसिड बनता है—

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2HAuCl_4$$

पोटैसियम सायनाइड के विलयन में सोना घुलता है, इसका उल्लेख पहले किया जा चुका है। सोडियम सलफाइट और थायोसलफेट में भी घुलता है।

कोलॉयडल सोना (श्लैष स्वर्ण)—यह या तो ब्रेडिग (Bredig) की विधि से तैयार किया जाता है। (अर्थात् पानी में सोने के विद्युत्द्वारों के बीच विद्युत्चाप बना कर), अथवा स्वर्ण क्लोराइड के विलयन के अपचयन से बनता है।

०·१ ग्राम स्वर्ण क्लोराइड को ३० c.c. स्रवित जल में घोलो। इसमें फिर ४०० c.c. उबलता हुआ स्रवित जल मिलाओ। अब इसमें ०.०५ अणु विलयन रोशील लवण का (Rochelle salt) बूंद बूंद करके २ c.c. के लगभग डालो। ऐसा करने पर सोने का श्लैष विलयन (या विलय) मिलेगा जिसका रंग पहले तो नीला होता है, पर कण ज्यों ज्यों बड़े होते जाते हैं, इसका रंग लाल होता जाता है।

स्वर्ण क्लोराइड के विलयन में फॉसफोरस को ईथर में घोल कर मिलाने पर अथवा टैनिक ऐसिड के जलीय विलयन को मिलाने पर भी कोलॉयडल सोना (श्लैष स्वर्ण) प्राप्त होता है।

स्टैनिक क्लोराइड से युक्त स्टैनस क्लोराइड का विलयन यदि स्वर्ण क्लोराइड के विलयन में छोड़ा जाय तो श्लैष स्वर्ण तो प्राप्त होता ही है, इसके साथ साथ स्टैनिक क्लोराइड का विलयन भी उदविच्छेदित होकर श्लैष स्टैनिक ऐसिड देता है। दोनों श्लैषों (colloids) का यह मिश्रण सुन्दर नील-रक्त रंग का होता है। अतः इसे "पर्पिल आव् केसियस" (purple of Cassius—कैसियस का नील-रक्त) कहते हैं।

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 2Au + 3SnCl_4$$

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + 4HCl$$

श्लैष स्टैनिक ऐसिड श्लैष सोने की रक्षा करता है।

परमाणुभार—ड्यूलाँ और पेटी के नियमानुसार हिसाब लगाने पर सोने का परमाणुभार २०० के निकट ठहरता है। इसका रासायनिक तुल्यांक भार निम्न विधियों द्वारा निकाला गया—(१) स्वर्ण क्लोराइड, $AuCl_3$, की ज्ञात मात्रा से कितना रजत क्लोराइड, $3AgCl$, बना यह जान कर; (२) विद्युत् रासायनिक विधि से; (३) पोटैसियम ब्रोम-औरेट की ज्ञात मात्रा गरम करके कितना सोना मिला, इसका हिसाब लगाकर। इन विधियों से यह परमाणुभार १९७·२१ निकलता है।

स्वर्ण ऑक्साइड—Au_2O और Au_2O_3—सोने के दो ऑक्साइड ज्ञात हैं—औरस और औरिक। औरस क्लोराइड, $AuCl$, के विलयन में यदि ठंढे तापक्रम पर कास्टिक सोडा मिलाया जाय तो औरस हाइड्रौक्साइड या औरस ऑक्साइड, Au_2O, मिलेगा—

$$2AuCl + 2NaOH = 2AuOH + 2NaCl$$
$$= Au_2O + H_2O + 2NaCl$$

यदि औरिक क्लोराइड के विलयन में सोडियम ऐसीटेट डाल कर उबाला जाय, तो औरिक क्लोराइड का विभाजन और उदविच्छेदन दोनों साथ साथ होते हैं, और औरस ऑक्साइड बन जाता है—

$$AuCl_3 \rightarrow AuCl + Cl_2$$
$$2AuCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Au_2O + 2HCl$$

यदि औरिक क्लोराइड के विलयन को मेगनीशिया के आधिक्य के साथ गरम किया जाय तो औरिक हाइड्रौक्साइड, $Au(OH)_3$, का अवक्षेप आवेगा जिसे सावधानी से गरम करने पर औरिक ऑक्साइड मिलेगा।

$$2AuCl_3 + 3Mg(OH)_2 = 3MgCl_2 + 2Au(OH)_3$$
$$2Au(OH)_3 = Au_2O_3 + 3H_2O$$

यदि औरिक हाइड्रौक्साइड को एलकोहलिक पोटाश के साथ गरम किया जाये तो यह सोना देगा।

औरिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप कास्टिक पोटाश के विलयन में घुल जाता है, विलयन का शून्य में मणिभीकरण करने पर पोटैसियम औरेट, $KAuO_2$, के मणिभ बनते हैं—

$$Au(OH)_3 + KOH = KAuO_2 + 2H_2O$$

सोने के दोनों ऑक्साइड अस्थायी हैं और गरम किये जाने पर सोना और ऑक्सीजन देते हैं।

स्वर्ण क्लोराइड, $AuCl$ और $AuCl_3$—सोना क्लोरीन के प्रवाह में गरम किये जाने पर औरिक क्लोराइड $AuCl_3$, देता है। और औरिक क्लोराइड को यदि १७५° तक गरम किया जाय तो औरस क्लोराइड, $AuCl$, बन जाता है—

$$Au \xrightarrow{Cl_2} AuCl_3 \xrightarrow{१७५°} AuCl$$

औरिक क्लोराइड (निर्जल)—सोने को क्लोरीन में गरम करने पर अधिकांश औरि क्लोराइड बनता है। इसे थोड़े से पानी में घोल लेते हैं। अब इसे हलका-सा गरम करते हैं। यदि इसमें औरस क्लोराइड मिला होगा, तो वह गरम होने पर विभाजित हो जायगा और सोना देगा। इस अवक्षेप को छान कर अलग कर देते हैं। फिर विलयन को सुखा देते हैं। इसे १५०° तक गरम करने पर निर्जल औरिक क्लोराइड मिलता है। यह ईथर में विलेय है।

सोने को यदि अम्लराज में घोला जाय तो औरिक क्लोराइड बनता है पर इसे सुखाया जाय तो इसका कुछ अंश औरस क्लोराइड बन जायगा।

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2$$

औरिक क्लोराइड का अणु अध्रुवीय है अतः आयनीकरण द्वारा स्वर्ण आयन नहीं देता। इसका न्यून द्रवणांक (२९०°), वाष्पशीलता, और मद्य या ईथर में विलेयता इसकी अध्रुवीयता की सूचक है।

औरिक्क्लोराइड का विलयन हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की उपस्थिति में **औरिक्लोरिक** ऐसिड, $HAuCl_4$, देता है। इसे क्लोरऔरिक ऐसिड भी कहते हैं।

$$AuCl_3 + HCl = HAuCl_4$$

इसी प्रकार सोडियम क्लोराइड के साथ सोडियम औरिक्लोराइड (या सोडियम क्लोर-औरेट देगा—

$$AuCl_3 + NaCl = NaAuCl_4$$

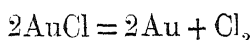
यह ऐसिड क्षारों के साथ युक्त होकर औरिक्लोराइड लवण देता है—

$$HAuCl_4 + KOH = KAuCl_4 + H_2O$$

$$C_6H_5NH_2 + HAuCl_4 = C_6H_5NH_2,HAuCl_4$$

एनिलिन एनिलिन औरिक्लोराइड

औरस क्लोराइड, $AuCl$—यह कहा जा चुका है कि औरिक क्लोराइड को १७५° तक गरम करने पर औरस क्लोराइड बनता है। यह पीला चूर्ण है और पानी के साथ गरम करने पर शीघ्र ही सोने और क्लोरीन में विभाजित हो जाता है—

$$2AuCl = 2Au + Cl_2$$

पोटैसियम ब्रोमाइड के साथ प्रतिक्रिया करने पर यह पोटैसियम औरिक-ब्रोमाइड और सोना एवं पोटैसियम औरिक्लोराइड देता है।

$$\left.\begin{array}{l} 3AuCl + 3KBr = AuBr_3 + 2Au + 3KCl \\ AuBr_3 + KBr = KAuBr_4 \end{array}\right\}$$

तथा

$$\left.\begin{array}{l} 3AuCl = 2Au + AuCl_3 \\ AuCl_3 + KCl = KAuCl_4 \end{array}\right\}$$

विस्फोटक स्वर्ण—(Fulminating gold)—क्लोरऔरिक ऐसिड अमोनिया के साथ एक विस्फोटक चूर्ण बनाता है जिसे विस्फोटक स्वर्ण कहते हैं—

$$HAuCl_4 + 5NH_3 + 2H_2O = Au(OH)_2NH_2 \cdot 4NH_4Cl$$

इस प्रतिक्रिया को इस भाँति भी लिखते हैं, जब कि यह अमोनिया और औरिक क्लोराइड के योग से बनता है।

$$AuCl_3 + 2NH_3 = Au(NH_2) = NH + 3HCl$$

यह सेब के हरे रंग का चूर्ण है। इसका संगठन अनिश्चित है।

औरस ब्रोमाइड, $AuBr$—यह औरिक ब्रोमाइड या ब्रोमऔरिक ऐसिड को गरम करने पर बनता है,

$$AuBr_3 \rightarrow AuBr + Br_2$$

यह पानी में अविलेय है, हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के संसर्ग से यह ब्रोम-औरिक ऐसिड और सोना देगा—

$$3AuBr + HBr = HAuBr_4 + 2Au$$

औरिक ब्रोमाइड, $AuBr_3$—सोना और द्रव ब्रोमीन के योग से औरिक ब्रोमाइड मिलता है, औरिक क्लोराइड के समान यह भी ईथर में विलेय है। ईथर विलयन में से ईथर उड़ा देने पर निर्जल औरिक ब्रोमाइड रह जायगा—

$$2Au + 3Br_2 = 2AuBr_3$$

औरिक ब्रोमाइड को तपाया जाय तो यह पहले तो औरस ब्रोमाइड और फिर सोना देगा—

$$AuBr_3 \rightarrow AuBr \rightarrow Au$$

हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के योग से यह **ब्रोम-औरिक** ऐसिड देता है जिसे **औरि ब्रोमिक** ऐसिड भी कहते हैं—

$$AuBr_3 + HBr = HAuBr_4$$

इसी प्रकार पोटैसियम ब्रोमाइड के साथ यह पोटैसियम ब्रोम-औरेट (या पोटैसियम औरि-ब्रोमाइड) देता है।

$$AuBr_3 + KBr = KAuBr_4$$

औरस आयोडाइड, AuI—स्वर्ण ऑक्साइड, Au_2O_3 को यदि हाइड्रोआयोडिक ऐसिड में घोला जाय तो पहले औरिक आयोडाइड बनता है, जो क्यूप्रिक आयोडाइड के समान विभाजित होकर आयोडीन और औरस आयोडाइड बनाता है—

$$Au_2O_3 + 6HI = 2AuI_3 + 3H_2O$$
$$AuI_3 \rightarrow AuI + I_2$$

औरिक आयोडाइड अस्थायी है। सोने को आयोडीन के साथ तपाने पर भी औरस आयोडाइड ही बनता है।

औरस सायनाइड, $Au\,CN$—सोने और पोटैसियम सायनाइड के योग से बने संकीर्ण यौगिकों का उल्लेख पीछे किया जा चुका है, यदि पोटैसियम औरोसायनाइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय और विलयन को सुखाया जाय तो औरस सायनाइड मिल सकता है—

$$KAu\,(CN)_2 + HCl = KCl + HCN + AuCN$$

पोटैसियम औरोसायनाइड बनाने की दो विधियाँ उल्लेखनीय हैं—

(क) सोने के चूर्ण को पोटैसियम सायनाइड और वायु के ऑक्सीजन के संपर्क में रखने पर यह बनता है—

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O = 4KAu\,(CN)_2 + 4KOH$$

(ख) सोने को अम्लराज में घोलो और फिर अमोनिया डालकर

विस्फोटक स्वर्ण अवक्षिप्त कर लो। इसे धोकर पोटैसियम सायनाइड के विलयन में घोलो और फिर मणिभ जमा लो।

पोटैसियम औरिसायनाइड, $KAu(CN)_4$—औरिक क्लोराइड के गरम सान्द्र विलयन को यदि पोटैसियम सायनाइड के साथ मिलाया जाय, और फिर विलयन में से मणिभ प्राप्त किये जायँ, तो पोटैसियम औरिसाइनाइड मिलेगा—

$$AuCl_3 + 4KCN = KAu(CN)_4 + 3KCl$$

यह लवण रजत नाइट्रेट के साथ $AgAu(CN)_4$ का अवक्षेप देता है। इसमें हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने से **औरिसायनिक ऐसिड** मिलेगा—

$$AgAu(CN)_4 + HCl = HAu(CN)_4 + AgCl$$

स्वर्ण नाइट्राइड, Au_3N—औरस हाइड्रौक्साइड और अमोनिया के योग से सेस्क्विऔरामिन (NAu_3NH_3) नामक एक यौगिक मिलता है जिसे पानी के साथ उबालने पर स्वर्ण नाइट्राइड मिलेगा—

$$3AuOH + 2NH_3 = NAu_3.NH_3 + 3H_2O$$

$$NAu_3.NH_3 = Au_3N + NH_3$$

औरिथायोसलफेट, $Na_6Au_2(S_2O_3)_6$—औरिक क्लोराइड और हाइपो के विलयनों के साथ मिलने पर यह संकीर्ण यौगिक मिलता है (रजत क्लोराइड और हाइपो की प्रतिक्रिया के समान)—

$$2AuCl_3 + 3Na_2S_2O_3 = Au_2(S_2O_3)_3 + 6NaCl$$

$$Au_2(S_2O_3)_3 + 5Na_2S_2O_3 = Na_6Au_2(S_2O_3)_6 + 2Na_2S_4O_6$$

इस प्रतिक्रिया में हाइपो सोडियम चतुर्थायोनेट में उसी प्रकार परिणत हो जाता है जैसे कि हाइपो और आयोडीन की प्रतिक्रिया में। विलयन सुखाने पर $Na_3Au(S_2O_3)_3.\ 2H_2O$ के मणिभ प्राप्त होते हैं। उन्हें **फोर्डस और गेलिस का लवण** (Fordos and Gelis' salt) कहते हैं। यह संकीर्ण यौगिक फेरस सलफेट से अपचित नहीं होता।

स्वर्ण सलफाइड—यदि अम्लीकृत पोटैसियम औरोसायनाइड के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित किया जाय तो **औरस सलफाइड,** Au_2S, बनेगा—

$$2KAu(CN)_2 + H_2S = 2KCN + 2HCN + Au_2S$$

औरिक क्लोराइड के ठंडे विलयन में यदि हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करें तो औरिक सलफाइड, AuS, का अवक्षेप आवेगा—

$$8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 8AuS + 24HCl + H_2SO_4$$

यह उल्लेखनीय बात है कि इस प्रतिक्रिया में Au_2S_3 नहीं बनता।

पर यदि लीथियम औरि-क्लोराइड को हाइड्रोजन सलफाइड से —१०° पर प्रतिकृत किया जाय तो Au_2S_3 भी बन सकता है।

यदि सोने को सोडियम सलफाइड और गन्धक के साथ गलाया जाय, और गले हुए पदार्थ को पानी में घोल कर साफ छने द्रव को शून्य में उड़ाया जाय तो सोडियम औरोसलफाइड, $NaAuS.4H_2O$ के मणिभ मिलेंगे।

सोने की पहिचान—सोने के लवण के विलयन में यदि स्टैनस क्लोराइड और स्टैनिक क्लोराइड के विलयनों का मिश्रण छोड़ा जाय तो रक्त-नील रंग का अवक्षेप आवेगा जिसे कैसियस का रक्तनील कहते हैं। इस प्रयोग द्वारा सोने के अति सूक्ष्म अंशों की भी पहिचान की जा सकती है।

प्रश्न

१. अयस्कों में से सोना कैसे निकाला जाता है? इस सम्बन्ध की रासायनिक प्रतिक्रियायें दो। यदि तुम्हें ताँबे सोने की एक मिश्रधातु दी हो तो इससे शुद्ध सोना कैसे पृथक् करोगे? (बम्बई, बी० ए०)

२. ताँबें पर विभिन्न परिस्थितियों में हाइड्रोक्लोरिक, सलफ्यूरिक और नाइट्रिक ऐसिडों की क्या क्रियायें होती हैं? क्यूप्रस ऑक्साइड और क्यूप्रस क्लोराइड कैसे बनाओगे? (बम्बई, इंटर, बी० एस-सी०)

३. आवर्त्त संविभाग में ताँबा और चाँदी एक ही समूह में हैं, ऐसा करने में क्या क्या दोष हैं? बताओ कि दोनों के यौगिक किन बातों में समान और किन में भिन्न हैं। (मद्रास, इंटर)

४. अशुद्ध ताँबे का शोधन कैसे करते हैं? ताँबे के भौतिक और रासायनिक गुणों का उल्लेख करो। गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की ताँबे पर जो प्रतिक्रिया होती है उसका समीकरण लिखो। ताँबे से बनी कोई दो मिश्रधातुएँ बताओ, उनके क्या उपयोग हैं? (मद्रास, इंटर)

५. सोडियम थायोसलफेट कैसे बनाते हैं? फोटोग्राफी में कौन से रजत लवणों का बहुधा उपयोग होता है? फोटो चित्र उतारने की रासायनिक प्रतिक्रियाओं का उल्लेख करो। (बम्बई, बी० ए०)

६. ताँबे के मुख्य अयस्क बताओ। अयस्क से ताँबा पृथक् करने की किसी

एक विधि का उल्लेख करो। समीकरण भी दो। (कलकत्ता, इंटर)

७. क्यूप्रस और क्यूप्रिक, और फेरस और फेरिक लवणों की कैसी पहिचान की जाती है ? फेरस सलफेट से फेरिक सलफेट; और क्यूप्रस क्लोराइड से क्यूप्रिक क्लोराइड कैसे बनाओगे ? समीकरण दो। (कलकत्ता, इंटर)

८. सीसे में से चाँदी पृथक् करने की पैटिन्सन विधि किन सिद्धान्तों पर निर्भर है ? चाँदी के सिक्के से शुद्ध चाँदी कैसे निकालोगे ?

९. क्या होता है, जब (क) रजत नाइट्रेट का विलयन सोडियम थायो-सलफेट के विलयन में छोड़ा जाता है ; (ख) रजत नाइट्रेट का विलयन अमोनिया विलयन में छोड़ा जाता है; (ग) रजत नाइट्रेट का विलयन सोडियम हाइड्रौक्साइड विलयन में छोड़ा जाता है, (और) (घ) रजत नाइट्रेट का विलयन सोडियम फॉसफेट में छोड़ा जाता है ?

१०. ताँबे के सलफाइड से ताँबा कैसे निकालोगे ? ताँबे के निम्न यौगिक बनाने की विधि दो—(क) क्यूप्रस क्लोराइड, (ख) क्यूप्रस ऑक्साइड, (ग) क्यूप्रस क्लोराइड, (घ) क्यूप्रस आयोडाइड।

११. ताँबे और चाँदी को सोडियम के साथ प्रथम समूह में रखने के पक्ष में क्या क्या बातें हैं ? तीनों तत्वों के यौगिकों की तुलना करके अपनी युक्ति का समर्थन करो।

१२. सोने के यौगिक कैसे बनाओगे ? इसके यौगिकों की प्लैटिनम यौगिकों से तुलना करो।

१३. अयस्क से चाँदी पृथक् करने की मेक-आर्थर विधि का उल्लेख करो। (क) शुष्क रजत क्लोराइड को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलायें, तो क्या होगा ?

(ख) नम रजत क्लोराइड को कास्टिक सोडा विलयन और द्राक्षशर्करा (grape sugar) के साथ गरम करें तो क्या होगा ? (ग) नम रजत क्लोराइड को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड और शुद्ध यशद (ज़िंक) धातु के संपर्क में रक्खें तो क्या होगा ?

१४. ताम्र सलफेट और सिलवर नाइट्रेट के विलयनों में अगर अमोनिया विलयन डाला जाय तो क्या प्रतिक्रियायें होंगी ?

१५. श्लैष स्वर्ण (कोलॉयडल गोल्ड) कैसे तैयार करोगे ?

१६. तूतिये (क्यूप्रिक सलफेट) के विलयन से क्यूप्रस सायनाइड, क्यूप्रसआयो-डाइड, और क्यूप्रामोनियम लवण कैसे बनाओगे ? पूरे समीकरण दो।

अध्याय ११

द्वितीय समूह के तत्त्व (१)

बेरीलियम-मेगनीशियम-कैलसियम-स्ट्रौंशियम और बेरियम

द्वितीय समूह में सब मिलाकर नौ तत्त्व हैं। इनमें से चार तत्त्व कैलसियम, स्ट्रौंशियम, बेरियम और रेडियम उपसमूह-क के अंग हैं, ३ तत्त्व जस्ता, कैडमियम और पारा उपसमूह-ख में हैं। आरम्भ में दो तत्त्व बेरीलियम और मेगनीशियम के हैं जो न तो क-उपसमूह के हैं, और न ख-उपसमूह के ही। वस्तुतः उपसमूहों की शाखा मेगनीशियम के बाद से आरम्भ होती है—

Be—Mg ⟨ Ca —— —— Sr —— —— Ba —— Ra
 \ —— Zn —— —— Cd —— —— Hg

मेगनीशियम का सम्बन्ध कैलसियम, जस्ता और बेरीलियम तीनों से है। पहले समूह में भी ऐसी ही बात थी। वहाँ शाखा का आरम्भ लीथियम और सोडियम के बाद से था। जैसे पोटैशियम, रुबीडियम और सीज़ियम हैं, उसी प्रकार कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम हैं, और जिस प्रकार ताँबा, चाँदी और सोना है, उसी प्रकार जस्ता, कैडमियम और पारा है।

पहले समूह के तत्त्वों में विद्युत् धनात्मक प्रवृत्ति बहुत ही प्रबल है, दूसरे समूह के तत्त्वों में यह धनात्मकता सापेक्षतः बहुत कम हो जाती है, कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम के हाइड्रौक्साइड बहुत कम क्षारीय हैं। पर जैसे सीज़ियम हाइड्रौक्साइड अन्य प्रथम समूह के हाइड्रौक्साइडों में सबसे अधिक क्षारीय है, उसी प्रकार बेरियम हाइड्रौक्साइड भी कैलसियम और स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड की अपेक्षा अधिक क्षारीय है।

प्रथम और दूसरे समूह के तत्त्वों की तुलना—(१) जैसे सोडियम और पोटैशियम के लवण प्रकृति में अधिक पाये जाते हैं, वैसे ही मेगनीशियम और कैलसियम के लवण भी प्रकृति में अधिक मिलते हैं, विशेषतया कार्बोनेट, सलफेट, फॉसफेट और सिलीकेट।

(२) लवणों से जिस प्रकार विद्युद्विच्छेदन द्वारा सोडियम, पोटैसियम आदि धातुयें प्राप्त की गयी हैं, उसी प्रकार विद्युद् विच्छेदन द्वारा मेगनीशियम, कैलसियम, आदि धातुयें लवणों से प्राप्त की जाती हैं।

(३) जैसे सोडियम, पोटैसियम आदि धातुयें पानी और ऑक्सीजन से शीघ्र प्रतिकृत होकर हाइड्रौक्साइड या ऑक्साइड देती हैं, उसी प्रकार मेगनीशियम, कैलसियम आदि धातुयें भी देती हैं।

(४) सोडियम समूह के तत्त्वों के समान कैलसियम समूह के तत्त्व भी हलके और मृदु होते हैं, उनकी आभा भी समान होती है।

(५) जिस प्रकार विद्युत् धनात्मकता, पहले समूह में लीथियम से लेकर सीज़ियम तक क्रमशः बढ़ती जाती है, उसी तरह दूसरे समूह में यह बेरीलियम से रेडियम तक बढ़ती जाती है।

(६) दोनों समूहों के तत्त्वों के क्लोराइड, नाइट्रेट, ऐसीटेट और सायनाइड लगभग एक से ही हैं।

(७) दोनों समूहों के तत्त्वों के लवणों की पहिचान ज्वाला के रंगों को देख कर की जा सकती है।

दोनों समूहों में भिन्नतायें—

निम्न बातों में प्रथम समूह के तत्त्व दूसरे समूह के तत्त्वों से भिन्न प्रतीत होते हैं :—

(१) दूसरे समूह के तत्त्वों के ऑक्साइडों का स्नेह पानी के प्रति पहले समूह के तत्त्वों के ऑक्साइडो की अपेक्षा बहुत कम है। वे सापेक्षतः पानी में कम घुलते हैं। पहले समूह के ऑक्साइड कम स्थायी और हाइड्रौक्साइड अधिक स्थायी हैं पर दूसरे समूह के तत्त्वों के ऑक्साइड अधिक स्थायी हैं और हाइड्रौक्साइड कम मात्रा में ही, केवल विलयन में, बनते हैं।

(२) दोनों समूह के ऑक्साइड और हाइड्रौक्साइड कार्बन द्वि-ऑक्साइड का शोषण करके कार्बोनेट और बाइकार्बोनेट बनाते हैं, पर पहले समूह में बाइकार्बोनेट पानी में कम विलेय और कार्बोनेट अधिक विलेय हैं, पर दूसरे समूह के तत्त्वों के कार्बोनेट लगभग अविलेय और बाइकार्बोनेट अच्छी तरह विलेय हैं। इसलिये कैलसियम कार्बोनेट का अवक्षेप अधिक कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करने पर फिर घुल जाता है।

(३) पहले समूह के तत्त्वों के सलफेट और फॉसफेट विलेय हैं, पर दूसरे समूह के तत्त्वों के सलफेट और फॉसफेट लगभग कम ही विलेय हैं। यही अवस्था ऑक्ज़ेलेट की भी है। स्ट्रौंशियम सलफेट और बेरियम सलफेट तो हमारे परिचित अविलेय पदार्थ हैं जो अम्लों में भी नहीं घुलते।

यह हम पूर्व के अध्याय में कह चुके हैं कि पहले समूह का तत्त्व लीथियम दूसरे समूह के तत्त्व मेगनीशियम से कई बातों में मिलता जुलता

है। इसी प्रकार दूसरे समूह का पहला तत्त्व बेरीलियम तीसरे समूह के दूसरे तत्त्व ऐल्यूमीनियम से बहुत कुछ मिलता जुलता है।

धातुओं के भौतिक गुण—

नीचे की सारणी में हम दूसरे समूह के क-उपसमूह के तत्त्वों के भौतिक गुण देते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
४	बेरीलियम	Be	९·१	१·८४	१२८०°	१५००°	०·६२ तक
१२	मेगनीशियम	Mg	२४·३२	१·७४	६५१°	११८०°	०·२४६
२०	कैलसियम	Ca	४०·७०	१·५५	८१०°	१४३०°	०·१४९
३८	स्ट्रौंशियम	Sr	८७·६३	२·५४	७७१°	१६३८°	—
५६	बेरियम	Ba	१३७·३७	३·६	७०४°	१५३७°	०·०६८
८८	रेडियम	Ra	२२६·०	५ के लगभग	९६०°	७१४०°	—

इन अंकों के देखने से यह स्पष्ट हो जायगा कि जैसे जैसे परमाणु भार बढ़ता जाता है, घनत्व क्रमशः कैलसियम तक तो कम होता जाता है, पर फिर आगे रेडियम तक बढ़ता जाता है। द्रवणांक एक बार घटता, फिर बढ़ता, इसी प्रकार घटता बढ़ता रहता है। क्वथनांक में कोई स्पष्ट नियम नहीं है। आपेक्षिक ताप परमाणु-संख्या की वृद्धि के साथ बराबर घटता जाता है। लगभग इसी तरह की बातें हमें पहले समूह के तत्त्वों में भी मिली थीं।

बेरीलियम धातु प्रकृति में सापेक्षतः कम मिलती है। हवा में यह धातु मेगनीशियम की अपेक्षा अधिक स्थायी है, यह पानी में भी शीघ्र प्रभावित नहीं होती। मेगनीशियम पानी को ऊँचे तापक्रम पर विभाजित कर देता है। कैलसियम धातु में चाँदी की सी आभा होती है। यह घनवर्धनीय है। यह पानी के साथ धीरे धीरे प्रतिक्रिया करता है। स्ट्रौंशियम चाँदी की तरह मणिभीय श्वेत कठोर (सीसे के समान) धातु है। इस पर कैलसियम की अपेक्षा पानी और वायु का शीघ्र प्रभाव पड़ता है। बेरियम और भी अधिक कठोर है, पर अन्य तत्त्वों की अपेक्षा अधिक क्रियाशील है। यह पानी का बड़ी आसानी से विभाजन करता है, और हवा में खुला रख छोड़ने पर जल उठता है।

कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम की पारस्परिक समानतायें नीचे सारणी में दी जाती हैं।

	कैल्सियम	स्ट्रौंशियम	बेरियम
१. कठोरता	मृदु	अधिक कठोर सीसे का सा	सीसे से भी कठोर
२. हवा में	धीरे धीरे ऑक्सा-इड देता है	अधिक शीघ्रता से क्रिया होती है	हवा में जल उठता है।
३. पानी से	धीरे धीरे हाइड्रो-जन देता है	अधिक शीघ्रता से	बहुत शीघ्र पानी को विभाजित करता है।
४. विद्युत् धना-त्मकता	अच्छी है	और अधिक है	सब से अधिक है।
५. क्लोराइड	अच्छा जलग्राही है, कई हाइड्रेट देता है	षष्ठ हाइड्रेट देता है	जलग्राही नहीं, द्विहाइड्रेट देता है।
६. हाइड्राइड (संरस और हाइड्रोजन से)	पारदर्शक है	श्वेत है	धूसर रंग का है।
७. सलफाइड	अंधेरे में दमकता है (स्फुरक है)	स्फुरक है	स्फुरक है।
८. सलफेट	पानी में भली प्रकार विलेय	अविलेय है	अविलेय है।
६. क्रोमेट	ऐसीटिक ऐसिड में विलेय	ऐसीटिक ऐसिड में विलेय	ऐसीटिक ऐसिड में अविलेय।
१०. कार्बोनेट	पानी में अविलेय है। गरम करने पर विभाजित होता है	इसी तरह के	इसी तरह के।
११. नाइट्रोजन से	नाइट्राइड देता है	नाइट्राइड देता है	नाइट्राइड देता है।
१२. कार्बाइड (विद्युत् भट्टी में कोयले और ऑक्साइड से)	कार्बाइड देता है	कार्बाइड देता है	कार्बाइड देता है।
१३. खनिज	$CaCO_3$ चूने का पत्थर, $CaSO_4$ जिप्सम	$SrCO_3$ स्ट्रौंशियेनाइट, $SrSO_4$ सिलेस्टाइन	$BaCO_3$ विदेराइट, $BaSO_4$ हेवीस्पार

तत्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—नीचे हम बेरीलियम से लेकर रेडियम तक के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम देते हैं—

Be—बेरीलियम (४)—१ $s^२$. २ $s^२$

Mg—मेगनीशियम (१२)—१ $s^२$. २ $s^२$. २ $p^६$. ३ $s^२$

Ca—कैलसियम (२०)—१ $s^२$. २ $s^२$. २ $p^६$. ३ $s^२$. ३ $p^६$. ४ $s^२$.

Sr—स्ट्रौंशियम (३८)—१ $s^२$. २ $s^२$. २ $p^६$. ३ $s^२$. ३ $p^६$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^२$. ४ $p^६$. ५ $s^२$.

Ba—बेरियम (५६)—१ $s^२$. २ $s^२$. २ $p^६$. ३ $s^२$. ३ $p^६$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^२$. ४ $p^६$. ४ $d^{१०}$. ५ $s^२$. ५ $p^६$. ६ $s^२$.

Ra—रेडियम (८८)—१ $s^२$. २ $s^२$. २ $p^६$. ३ $s^२$. ३ $p^६$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^२$. ४ $p^६$. ४ $d^{१०}$. ४ $f^{१४}$. ५ $s^२$. ५ $p^६$. ५ $d^{१०}$. ६ $s^२$. ६ $p^६$. ७ $s^२$.

इस समूह के तत्वों के परमाणुओं के ऋणाणु-उपक्रम की विशेषता यह है कि इसकी बाह्यतम कक्ष पर $s^२$ अवस्था है और इसके ठीक पूर्व वाले कक्षा के ऋणाणु $s^२$ $p^६$ स्थिति के हैं। पहले समूह के तत्त्वों से ये तत्त्व इसी बात में भिन्न हैं, कि इनके बाह्यतम कक्ष में एक ऋणाणु और है। $s^२$ बाह्यतम स्थिति के कारण ही इन तत्त्वों की संयोज्यता २ है। इनके आयन द्विसंयोज्य घनात्मक हैं।

ख—उपसमूह के तत्त्व जस्ता आदि कैलसियम, स्ट्रौंशियम से भिन्न हैं जैसा कि निम्न ऋणाणु उपक्रम से स्पष्ट है—

Zn—जस्ता (३०)—१ $s^२$. २ $s^२$. २ $p^६$. ३ $s^२$. ३ $p^६$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^२$

यद्यपि इनके बाह्यतम कक्ष में $s^२$ है, तथापि बाह्यतम कक्ष से ठीक पहले के कक्ष में स्थिति $s^२$ $p^६$ $d^{१०}$ की है, न कि $s^२$ $p^६$ की। बाह्यतम कक्ष में $s^२$ होने के कारण जस्ते की भी संयोज्यता २ है।

बेरीलियम, Be

[Beryllium]

सन १७९८ में वौकेलिन (Vauquelin) ने बेरील नामक खनिज में से जिससे लोग चिरपरिचित थे, बेरीलियम तत्त्व का अन्वेषण किया। यह बेरील शब्द जर्मन "ब्रिल्ले" से निकला है जिसका अर्थ चश्मा है। बात यह है कि पालिश किये गये पारदर्शक बेरील से नीरो ने एक चश्मा बनवाया

था। हाय (Hauy) नामक एक खनिजविद् ने वौकेलिन से मरकतमणि और बेरील दोनों के रासायनिक गुणों की परीक्षा करने को कहा, क्योंकि दोनों के भौतिक गुण बहुधा समान थे। वौकेलिन ने देखा कि दोनों में ही ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड के समान ऑक्साइड है, पर बेरील से बना ऑक्साइड कास्टिक पोटाश में नहीं घुलता। उसने यह भी देखा कि इस नये ऑक्साइड के लवणों में कुछ मिठास होता है। इसका हाइड्रौक्साइड अमोनियम कार्बोनेट में विलेय है। इसका सलफेट मणिभ तो देता है, पर ये मणिभ पोटैसियम सलफेट के साथ फिटकरी नहीं देते। ऐल्यूमीनियम और बेरीलियम में यह अन्तर स्पष्ट है। इसके लवण मीठे होने के कारण बेरीलियम का नाम पहले **ग्लूसिनम** (Glucinum) भी था। फ्रान्स में यह नाम और इसका संकेत Gl अब भी चलता है, पर इंगलैंड, जर्मनी, अमरीका आदि देशों में इस नाम का प्रयोग अब नहीं होता।

चित्र ६२—बेरील मणिभ

बेरीलियम का सबसे प्रसिद्ध अयस्क या खनिज बेरील (beryl) है, जो बेरीलियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट, ($3BeO. Al_2 O_3. 6SiO_2$) है। इसमें १४ प्रतिशत के लगभग बेरीलियम ऑक्साइड होता है। यह यूनाइटेड स्टेट्स, कनाडा, रूस, जर्मनी आदि अनेक देशों में पाया जाता है। बिहार और उड़ीसा, नेलोर (मद्रास), और राजपूताने के अजमेर-मार वाड़ की अभ्रक वाले शिलास्तर—पेग्मेटाइट—में यह पाया जाता है। हमारे देश से यह जर्मनी और अमरीका भेजा जाता है। यहाँ के बेरील में यह १२-१३% बेरीलियम ऑक्साइड है। इसकी एक जाति मणि भी है जो एक्वामेरीन (aquamarine) कहलाती है। सन् १९३७ में साधारण बेरील २६९ टन निकाला गया और मणि जाति का ११० तोला।

बेरीलियम के दूसरे खनिज ये हैं—**क्राइसोबेरी**, ($BeO. Al_2 O_3$) (इसमें ७% बेरीलियम है); **फिनेकाइट**, $2BeO, SiO_2$ (१६.२% बेरीलियम); **ब्रोमेलाइट**, BeO (३६% बेरीलियम); और **बर्ट्रेण्डाइट**, $4BeO. 2SiO_2 , H_2 O$ (इसमें १५.२% बेरीलियम है)।

बेरीलियम मणि—बेरीलियम मणियों में बेरीलियम ऑक्साइड होता है। कुछ अन्य धातुओं के लवण भी इनमें होते हैं जिनके कारण इनका रंग बहुत सुन्दर लगता है—

मरकत (emerald)—इसका हरा रंग क्रोमियम ऑक्साइड के कारण है।
एक्वामेरीन—इसका नील मिश्रित हरा या हरितनील रंग लोहे के कारण है।
स्वर्ण बेरील—इसका सुनहरा रंग लोहे के कारण है।
सीज़ियम बेरील—गुलाबी, नीला या रंगरहित सीज़ियम के कारण है।

धातु निष्कर्षण—(१) सीमन्स कंपनी की विधि इस प्रकार है—बेरील खनिज में सोडियम सिलिकोफ़्लोराइड, $Na_2 SiF_6$, (सोडियम बेरीलियम फ्लोराइड) बन जाता है। यह पानी में विलेय है। इस विलयन में, $Ca(OH)_2$, छोड़ते हैं। ऐसा करने पर BeF_2 और $Be(OH)_2$ दोनों के अवक्षेप आते हैं। इस अवक्षेप पर यदि HF की प्रतिक्रिया की जाय, तो BeF_2 विलयन में चला जाता है। इसे सुखा लेने पर यह बेरीलियम ऑक्सिफ़्लोराइड में परिणत हो जाता है। इससे फिर धातु तैयार करते हैं।

(२) पार्सन विधि—बेरील खनिज को कास्टिक पोटाश के साथ गलाते हैं, और फिर सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर विलयन को उड़ा कर सुखा लेते हैं। बेरील धातु विलयन में चली जाती है। फिर इसमें सोडियम बाइकार्बोनेट का सान्द्र विलयन डालते हैं। ऐसा करने से ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है। इसे छान कर अलग कर लेते हैं। फिर इस विलयन में पानी मिलाते हैं। विलयन हलका होने और गरम किये जाने पर बेरीलियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आ जाता है।

(३) बेरील को कास्टिक सोडा के साथ गलाते हैं, और गले पदार्थ को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं। एक बार फिर अमोनियम हाइड्रौक्साइड से अवक्षिप्त करके फिर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल लेते हैं। इस विलयन को यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस से संतृप्त किया जाय, तो ऐल्यूमीनियम तो $AlCl_3, 4H_2O$ बनकर अवक्षिप्त हो जायगा। छान कर फिर विलयन में अमोनियम कार्बोनेट डालने पर बेरीलियम ऑक्साइड का अवक्षेप आ जायगा।

[बेरीलियम हाइड्रौक्साइड ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड से बहुत मिलता जुलता है। तीसरे लोह समूह में लोह, क्रोमियम और ऐल्यूमीनियम के साथ इसका भी अवक्षेप आया करता है। $Be(OH)_2$ और $Al(OH)_3$ दोनों के अवक्षेप कास्टिक सोडा के सान्द्र विलयन में विलेय हैं। पर यदि विलयन को उबाला जाय तो $Be(OH)_2$ का तो अवक्षेप आ जायगा, पर सोडियम ऐल्यूमिनेट विलयन में ही रह जायगा।]

धातुकर्म—वूह्लर (Wohler) ने सन् १८२८ में पहली बार शुद्ध बेरीलियम धातु प्राप्त की। निर्जल बेरीलियम क्लोराइड पर उसने पोटैसियम धातु का योग किया था—

$$BeCl_2 + 2K = 2KCl + Be$$

वस्तुतः बेरीलियम धातु में कुछ ऐसे गुण हैं जिसके कारण यह धातु बड़ी कठिनता से तैयार की जा सकी। इसका द्रवणांक बहुत ऊँचा है, लगभग १३००°। यह जब गरम किया जाता है, तो ऑक्सीजन के प्रति इसका स्नेह बहुत हो जाता है। इसके हैलोजन लवण विद्युत् धारा के अच्छे चालक नहीं हैं, जिससे विद्युत् विच्छेदन आसानी से नहीं हो सकता।

जर्मन विधि—जैसा कहा जा चुका है, बेरील को $Na_2 SiF_6$ के साथ तपाते हैं। अन्त में ऐसा करने पर $5BeF_2$, $2BeO$ बनता है जो बेरीलियम का ऑक्सिक्लोराइड है। इसमें बेरियम फ्लोराइड, BaF_2 , मिलाकर गलाया जाता है। बेरियम और बेरीलियम के फ्लोराइडों का यह मिश्रण विद्युत् धारा का अच्छा चालक है। १३५०° पर विद्युत् विच्छेदन किया जाता है। ग्रेफाइट की मूषा ऐनोड का काम करती है। लोहे के कैथोड नलों पर जिनमें पानी बहता रहता है बेरीलियम धातु इकट्ठा होती है।

बेरीलियम धातु बनाने के व्यापारिक रहस्य अँग्रेजी और अमरीकन विधियों में गुप्त रक्खे जाते हैं।

धातु के गुण—इस धातु का रंग चाँदी सा श्वेत या इस्पात-सा धूसर है। यह इतनी कठोर है कि काँच को भी खुरच दे। यह भंजनशील भी है। पर कठोरता और भंजनशीलता शुद्धता के साथ साथ कम होती जाती हैं। ऐसी धारणा है कि अत्यन्त शुद्ध बेरीलियम मेगनीशियम के समान ही तन्य होगा। १५००° के ऊपर तापक्रमों पर धातु संभवतः वाष्पशील है। रक्त-तप्त होने पर इसके पत्र ढाले जा सकते हैं। रौञ्जन रश्मियों के प्रति इसकी पारदर्शकता बहुत है क्योंकि इसकी परमाणु संख्या कम है।

बेरीलियम के दो समस्थानिक ८ और ९ हैं।

साधारण तापक्रम पर बेरीलियम ऐल्यूमीनियम के समान है। इसके ऊपर ऑक्साइड की पतली-सी तह जमा रहती है जो इसकी रक्षा करती है। बेरीलियम अनेक धातुओं के साथ संकर या मिश्रधातु बनाता है। ताँबे, निकेल, लोहे आदि धातुओं पर विद्युत् विधि से इसका स्तर चढ़ाया जा सकता है।

बेरीलियम गन्धक से तो सीधे नहीं संयुक्त होता, पर क्लोरीन और ब्रोमीन से आसानी से संयुक्त हो जाता है, और आयोडीन के साथ धीरे-धीरे। यह हवा में जल कर BeO देता है। विद्युत् भट्टी में यह सिलिकन के साथ संयुक्त होकर अति कठोर पदार्थ बेरीलियम सिलिसाइड देता है। गरम किये जाने पर यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ क्लोराइड देता है। इस तेज़ाब के विलयन में भी यह जल्दी घुल जाता है, और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Be + 2HCl = BeCl_2 + H_2$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गन्धक द्विऑक्साइड निकलता है, और हलके के साथ हाइड्रोजन। दोनों अवस्थाओं में बेरीलियम सलफेट बनता है। नाइट्रिक ऐसिड के साथ उबालने पर भी कोई विशेष प्रभाव नहीं पड़ता। इस पर अमोनिया का तो प्रभाव नहीं पड़ता पर कॉस्टिक पोटाश के विलयन में यह आसानी से घुल जाता है और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Be + 2KOH = Be(OK)_2 + H_2$$

बेरीलियम के यौगिक—बेरीलियम की संयोज्यता केवल दो है। इसका एक परौक्साइड अवश्य बनता है। इसके यौगिक ऐल्यूमीनियम के यौगिकों से अधिक मिलते जुलते हैं।

बेरीलियम ऑक्साइड, BeO—यह भास्मिक कार्बोनेट को गरम करने पर बनता है—

$$BeO, BeCO_3 = 2BeO + CO_2$$

यह श्वेत अमणिभीय चूर्ण है। यह हवा से कार्बन द्विऑक्साइड और जल दोनों का शोषण करता है, अतः इसे बन्द बर्तनों में रखना चाहिये।

बेरीलियम हाइड्रौक्साइड, $Be(OH)_2$—बेरीलियम लवण के विलयन में अमोनिया छोड़ने पर इसका श्वेत लुआबदार अवक्षेप आता है—

$$BeCl_2 + 2NH_4OH = Be(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

यह अवक्षेप ऐसिडों में और सोडियम कार्बोनेट एवं कास्टिक क्षारों में विलेय है। कास्टिक सोडा में इसके विलयन को यदि उबाला जाय तो फिर हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आ जायगा।

बेरीलियम क्लोराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइड—$BeCl_2$, $BeBr_2$, BeI_2—बेरीलियम कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड पर अम्लों की प्रतिक्रिया से ये बनते हैं। ये जल के साथ शीघ्र उदविच्छेदित हो जाते हैं। बेरीलियम आयोडाइड कार्बनिक यौगिकों के साथ भी प्रतिक्रिया देता है।

बेरीलियम क्लोराइड भी इसी प्रकार बनता है। बेरीलियम फ्लोराइड और क्लोराइड बहुत से लवणों के साथ द्विगुण लवण बनाते हैं।

बेरीलियम ऑक्साइड और कार्बन के मिश्रण पर (अथवा गरम बेरीलियम कार्बाइड पर) क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर निर्जल बेरीलियम क्लोराइड बनता है।

बेरीलियम नाइट्रेट, $Be(NO_3)_2 . 3H_2O$—यह बेरीलियम कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड पर नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। यह बड़ा जलग्राही है, और कठिनता से इसके मणिभ मिलते हैं। इसका एक भास्मिक लवण, $Be NO_3 . OH . H_2O$ भी विलेय है।

बेरीलियम कार्बाइड, BeC_2 —यह बेरीलियम ऑक्साइड को कार्बन के साथ बिजली की भट्टी में तपाने पर बनता है। यह पानी या हलके अम्लों के योग से शुद्ध मेथेन (methane) देता है।

बेरीलियम कार्बोनेट, $BeCO_3, 4H_2O$—बेरीलियम लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट छोड़ने पर अनिश्चित रचना का भास्मिक कार्बोनेट अवक्षिप्त होता है। यदि इस पर कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित किया जाय, तो सामान्य कार्बोनेट बन जाता है, जो कठिनता से मणिभ देता है।

बेरीलियम सलफेट, $BeSO_4 . xH_2O$ (x = १,२,४,६)—बेरीलियम धातु और गन्धक के तेज़ाब के योग से जैसा ऊपर कहा जा चुका है, यह बनता है।

$$Be + 2H_2SO_4 \text{ (conc.)} = BeSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$Be + H_2SO_4 \text{ (dil.)} = BeSO_4 + H_2$$

इसे २२०° तक गरम करें तो निर्जल सलफेट, और रक्ततप्त करें तो BeO बन जाता है। यह ताँबे, निकेल या लोहे के सलफेटों के साथ मिश्रित मणिभ नहीं बनाता (मेगनीशियम से तुलना करो)।

बेरीलियम टारटेट—बेरीलियम हाइड्रौक्साइड और टारटेरिक ऐसिड के योग से यह बनता है। न केवल यह ऐसा करने पर अम्लीय हाइड्रोजन का विस्थापन करता है, बल्कि टारट्रेट मूल के हाइड्रोजन को भी विस्थापित करता है। सोडियम टारट्रेट के साथ द्विगुण लवण बनाता है। टारट्रेटों के आणविक घूर्णन (molecular rotation) को परिवर्तित कर देता है।

भास्मिक बेरीलियम ऐसीटेट—यह हैम ऐसीटिक ऐसिड और बेरीलियम हाइड्रौक्साइड (या कार्बोनेट) के योग से बनता है। यह कम विलेय है पर उदविच्छेदित हो कर घुल जाता है। यह पिघलने और उबलने पर भी नहीं विभाजित होता।

कार्बनिक यौगिक—बेरीलियम द्विएथिल या द्विप्रोपिल के समान कार्बनिक यौगिकों के साथ संयुक्त होकर यौगिक देता है।

मेगनीशियम, Mg

[Magnesium]

मेगनीशियम के सलफेट और कार्बोनेट यौगिकों से लोगों का परिचय पुराना है। मेगनीशिया शब्द भी पुराना है, पर यह अनिश्चित है, कि इस शब्द से किन यौगिकों का अभिप्राय था। ऐसी भी संभावना की जाती है, कि इन यौगिकों में से कइयों में मेगनीशियम तत्व न भी रहा हो। मेगनीशियम धातु तो सब से पहले १८०८ में डेवी (Davy) ने क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से तैयार की।

खनिज—इसके मुख्य खनिज निम्न हैं—(१) **मेगनेसाइट**, $MgCO_3$, (२) **डोलोमाइट**, $MgCO_3 + CaCO_3$, (३) **कीज़राइट**, $MgSO_4$, H_2O, (४) **एप्सोमाइट**, $MgSO_4 . 7H_2O$, (५) **कार्नेलाइट**, $MgCl_2 . KCl . 6H_2O$, (६) **एस्बेस्टस**, $CaMg_3(SiO_3)_4$। बहुत से स्रोतों के पानी में मेगनीशियम सलफेट होता है। पत्तियों में जो हरा पदार्थ क्लोरोफिल है, उसमें भी मेगनीशियम होता है।

भारतवर्ष में भी मेगनेसाइट काफी पाया जाता है। सलेम प्रान्त की खड़िया मिट्टी की पहाड़ियों में बीच-बीच में मेगनेसाइट के खनिज के श्वेत स्नायु हैं। सन् १९३७ में सलेम से २३७८२ टन मेगनेसाइट निकाला गया (मूल्य १४०७०८ रुपया)। यहाँ का मेगनेसाइट खनिज लगभग ९६-९९ प्रतिशत शुद्ध है, और इसे काम में लाने के लिए एक मेगनेसाइट-सिंडिकेट भी बना था। मेगनेसाइट को उसी स्थल पर तपाया जाता है। एक तो, ८००° पर हलका निस्तापन करते हैं, और दूसरे, १७००° पर ज़ोर से भस्मीकरण करते हैं (इस प्रकार ९२·१३% शुद्धता का MgO प्राप्त होता है)।

चित्र ६३—एप्सम लवण

धातुकर्म—१. बुसी विधि (Bussy's method)—यदि निर्जल मेगनीशियम क्लोराइड को पोटैसियम धातु के साथ गलाया जाय तो मेगनीशियम धातु मिलती है—

$$MgCl_2 + 2K = Mg + 2KCl$$

२. विद्युत् विच्छेदन विधि—यह कहा जा चुका है कि डेवी ने १८०८ में मेगनीशियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से मेगनीशियम धातु तैयार की। बुन्सन (Bunsen) ने मेगनीशियम क्लोराइड को पोर्सिलेन की मूषा में गलाया। जेबदार सूराख वाले कार्बन का उपयोग कैथोड (ऋणद्वार) के लिये किया। इस द्वार पर जो धातु मुक्त हुई वह इन सूराखों में प्रविष्ट हो गयी, और इस प्रकार आग पकड़ने से बची रही।

आज कल मेगनीशियम धातु गले हुये कार्नेलाइट, $MgCl_2 . KCl, 6H_2O$, के विद्युत् विच्छेदन से बनती है। कृत्रिम विधि से बनाये गये मेगनीशियम क्लोराइड (मेगनीशियम कार्बोनेट या ऑक्साइड पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से) से भी यह बनायी जा सकती है। चाहे मेगनीशियम क्लोराइड का अकेले विद्युत् विच्छेदन करना हो, चाहे इसमें पोटैसियम क्लोराइड मिला कर, दोनों अवस्था में ही इसे गलाने से पूर्व निर्जल कर लेना आवश्यक है। इसके मणिभ ($MgCl_2 . 6H_2O$) को साधारणतया गरम करने पर केवल ४ अणु पानी के निकल जाते हैं; शेष दो कठिनाई उपस्थित करते हैं क्योंकि निम्न विभाजन प्रतिक्रिया होने लगती है—

चित्र ६४—मेगनीशियम धातु

$$MgCl_2 . 2H_2O \rightleftharpoons MgO + 2HCl + H_2O$$

पर यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के आधिक्य का प्रयोग किया जाय तो विभाजन रुक सकता है। वस्तुतः जलयुक्त मेगनीशियम क्लोराइड को ३५०° पर शुष्क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस में गरम करके शुद्ध निर्जल (anhydrous) मेगनीशियम क्लोराइड (९९.८% शुद्धता का) प्राप्त कर लेते हैं।

आधुनिक विधि में विद्युत् विच्छेदन का कुण्ड या अवगाहन (bath) इस्पात का बना ६ फुट × ३ फुट आकार का सन्दूक सा होता है। इसमें दुर्द्राव्य पदार्थ (refractory material) का अस्तर लगा होता है। एक बार में ६-७ मन विद्युत् विच्छेद्य (KCl ५०%, $MgCl_2$ १५%, NaCl ३५%) इसमें लिया जा सकता है। अवगाहन का सर्वोचित तापक्रम (optimum temperature) ६००° है क्योंकि यह धातु के द्रवणांक से काफी ऊँचे पर है। धनद्वार (एनोड) कार्बन या ग्रेफाइट के लेते हैं, और इन पर सीसा चढ़ा होता है। ऐनोड की पोर्सिलेन की टोपी गले हुये विद्युत् विच्छेद्य में डूबी रहती है। ऐनोड का यह डूबा हुआ भाग पानी के प्रवाह से ठंढा रक्खा जाता है, जिससे इसके चारो ओर गला हुआ विद्युत विच्छेद्य जम जाता है, और इस प्रकार ऐनोड फ्लोराइड आदि लवणों के क्षारण (corrosion) से (यदि ये अवगाहन में डाल दिये गये हों) बचा रहता है। पोर्सिलेन की टोपियों में जो नल लगे होते हैं, उनमें विद्युत् विच्छेदन से बनी हुई क्लोरीन बाहर निकाल ली जाती है, और मेगनीशियम क्लोराइड बनाने के काम आती है।

कैथोड लोहे या इस्पात के छड़ होते हैं। ये या तो विद्युत् विच्छेद्य में नीचे से ऊपर को होकर, या ऊपर से नीचे की ओर लटके रहते हैं। इन पर मेगनीशियम बूँद बूँद हो कर इकट्ठा होता है, और फिर यह सब बूँदें मिल कर ऊपर उतरा आती हैं। कैथोड और ऐनोड के बीच में पोर्सिलेन की जो टोपियाँ हैं, वे क्लोरीन के आक्रमण से मेगनीशियम को बचाये रखती हैं।

$$Mg \leftarrow Mg^{++} \longleftarrow MgCl_2 \longrightarrow 2Cl^- \rightarrow Cl_2$$

इस्पात का कैथोड [KCl + NaCl द्रावक] कार्बन का ऐनोड (ऐनोड पर पोर्सिलेन की टोपी)

(क्लोरीन गैस टोपी में लगे नलों से बाहर जाती है)।

इस विधि से ६६.६ प्रतिशत शुद्ध मेगनीशियम मिलता है। इसे फिर निर्जल मेगनीशियम क्लोराइड और सोडियम क्लोराइड के मिश्रण के साथ गला कर शुद्ध कर लेते हैं।

(३) **ताप-अपचयन विधि**—मेगनीशियम को विद्युत् विच्छेदन की विधि से तैयार करने में बहुधा खर्च ज्यादा पड़ता है। मेगनीशियम ऑक्साइड को कार्बन के साथ यदि ऊँचे तापक्रम पर गरम किया जाय तो निम्न प्रतिक्रिया होगी—

$$MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। साधारणतया ११२०° तापक्रम पर मेगनीशियम स्रवित होने लगता है, अतः यह मेगनीशियम ऑक्साइड से इस प्रकार अलग किया जा सकता है। पर प्रतिक्रिया के उत्क्रमणीय होने के कारण कार्बन एकौक्साइड फिर मेगनीशियम से प्रतिकृत होकर मेगनीशियम ऑक्साइड देने लगता है। यह उत्क्रमणता ११२०° से १८५०° तक के बीच में विशेष रूप से होती है। इस बाधा को दूर किया जा सकता है यदि तापक्रम २०००° से ऊँचा रक्खा जाय। इस तापक्रम पर उत्क्रमणता कम ही होती है। प्रतिक्रिया-गृह से बाहर निकलते ही द्रव हाइड्रोजन द्वारा दोनों की (Mg और CO की) वाष्पों को एक दम ठंढा कर दिया जाता है। तापक्रम गिर कर २००° हो जाता है। इस अवस्था में मेगनीशियम की वाष्प ठोस रूप धारण कर लेती है। इस प्रकार प्राप्त मेगनीशियम का एक बार फिर स्रवण कर लिया जाता है।

धातु के गुण—मेगनीशियम धातु का रंग चाँदी के समान सफेद होता है। यह ६५०° पर पिघलती है। यह काफी दृढ धातु है और इसके तार या फीते बनाये जा सकते हैं। हलकी होने के कारण इसका उपयोग हवाई जहाजों में हो सकता था, पर नमी का इस पर बहुत प्रभाव पड़ता है, यह इसका अवगुण है।

मेगनीशियम और ऐल्यूमीनियम की मिश्रधातु **मेगनेलियम** (magnalium) दृढ पर हलके होने के कारण बड़े काम की है।

यदि हवा शुष्क हो तो साधारण तापक्रम पर इसका धातु पर कोई असर नहीं होता, पर यदि गरम किया जाय, तो यह धातु बड़ी तेज चमक से हवा में जलने लगती है। सफेद रंग की रोशनी निकलती है। रात में इस रोशनी की सहायता से फोटो उतारी जा सकती है। इस काम के लिये मेगनीशियम धातु और पोटैसियम परमैंगनेट का महीन मिश्रण बड़े काम का है।

मेगनीशियम बड़ी आसानी से अधातु तत्त्वों के साथ, जैसे ऑक्सीजन, हैलोजन, गन्धक, फॉसफोरस, नाइट्रोजन, और आर्सैनिक के साथ उग्रता के साथ प्रतिक्रिया करता है। क्लोरीन, आयोडीन, और ब्रोमीन एवं गन्धक की वाष्पों में यह तेज रोशनी के साथ जलता है।

$$2Mg + O_2 = 2MgO$$
$$Mg + Cl_2 = MgCl_2$$
$$Mg + S = MgS$$
$$3Mg + 2P = Mg_3P_2$$
$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

मेगनीशियम ठंडे पानी के साथ धीरे धीरे पर गरम पानी के साथ तेजी से प्रतिक्रिया करता है। इस प्रकार हाइड्रोजन देता है--

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

यदि भाप में गरम किया जाय तो यह जल उठता है--

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

हलके अम्लों के साथ हाइड्रोजन देता है, और इसके लवण बनते हैं--

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$$

क्षारों का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

मेगनीशियम इतना प्रबल विद्युत् धनात्मक है कि लगभग सभी लवणों में से यह धातुओं को बाहर निकाल देता है--

$$Mg + Pb(NO_3)_2 = Mg(NO_3)_2 + Pb$$

यह प्रतिक्रिया में इतना उग्र है कि कार्बन द्विऑक्साइड का ऑक्सीजन भी छीन लेता है। इस गैस में मेगनीशियम का तार जलता रहता है—

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

मेगनीशियम अनेक कार्बनिक यौगिकों के साथ भी संयुक्त होकर ग्रिग्नार्ड (Grignard) यौगिकों के समान पदार्थ देता है—

यह यौगिक एथिल आयोडाइड को ईथर में घोल कर मेगनीशियम फीते के टुकड़े डालने पर बनता है।

मेगनीशियम का परमाणु भार—ड्यूलोन और पेटी के नियम के आधार पर इसका परमाणु भार २४ के लगभग होना चाहिये। इसका रासायनिक तुल्यांक १२.१५ है। मेगनीशियम क्लोराइड से सिल्वर

क्लोराइड बना कर जो सम्बन्ध निकला है, उससे भी इसकी पुष्टि होती है। अतः इसका परमाणुभार २४·३० है।

मेगनीशियम ऑक्साइड—मेगनीशियम उस्टा (usta), MgO — मेगनीशियम को हवा में जलाने पर यह बनता है—

$$2Mg + O_2 = 2MgO$$

मेगनीशियम कार्बोनेट को तपा कर भी इसे बना सकते हैं। यह इसके बनाने की व्यापारिक विधि है—

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

मेगनीशियम क्लोराइड के ऊपर बुझे चुने की प्रतिक्रिया करने पर हाइड्रौक्साइड बनता है, उसके निस्तापन से ऑक्साइड पा सकते हैं—

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$$
$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$$

यह श्वेत चूर्ण है। विद्युत् भट्ठी में गरम करने पर यह पारदर्शक मणिभ देता है जिनका द्रवणांक २२५०° है। और गरम करने पर चूने के समान उड़नशील वाष्प देता है।

मेगनीशियम और फेरिक ऑक्साइड के मिश्रण, $MgO + Fe_2O_3$, को गलाने पर **मेगनोफेराइट** नामक एक पदार्थ मिलता है। MgO और यह मेगनोफेराइट दोनों ही दुर्द्राव्य (refractory) पदार्थ हैं, अतः भट्ठियों के अस्तर के काम आते हैं।

मेगनीशियम के क्षारीय प्रभाव के कारण, इसका उपयोग दवाओं में अम्लता को कम करने में होता है।

मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड, $Mg(OH)_2$ —मेगनीशियम लवण के विलयन में यदि कास्टिक सोडा का विलयन छोड़ा जाय तो हाइड्रौक्साइड का सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

यह पानी में काफ़ी कम घुलता है, इसका विलेयता गुणनफल $[Mg][OH]^2 = १·२ \times १०^{-११}$ है।

यदि अकेला अमोनियम हाइड्रौक्साइड मेगनीशियम लवण के विलयन में छोड़ा जाय तो भी हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आवेगा। पर यदि

अमोनियम क्लोराइड इस मिश्रण में मिला दें तो फिर अवक्षेप आना बन्द हो जायगा—प्रतिक्रिया की उत्क्रमणीयता निम्न प्रकार है—

$$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \downarrow + 2NH_4Cl$$

$$Mg^{++} + 2OH^- = Mg(OH)_2 \downarrow$$

अमोनियम क्लोराइड डालने पर अमोनिया के विलयन में से हाइड्रौक्साइड आयन इतनी कम हो जाती हैं, कि फिर विलेयता गुणनफल का पार करना कठिन हो जाता है—

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K \; ; [OH^-] = K \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

[अतः $NH_4{}^+$ सान्द्रता बढ़ने पर OH^- की सान्द्रता कम हो जाती है]

और इसलिये मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप नहीं आता।

मेगनीशियम आयन (Mg^{++}) **की प्रतिक्रियायें**—मेगनीशियम के प्रत्येक विलेय लवण में मेगनीशियम आयन होती हैं जिन पर दो इकाई धनात्मक आवेश होता है। सभी मेगनीशियम लवणों के विलयन निम्न रसों के साथ अवक्षेप देते हैं—

(१) अमोनियम हाइड्रौक्साइड के साथ जो अवक्षेप आता है, वह किसी भी विलेय अमोनियम लवण के सान्द्र विलयन में विलेय है—

$$Mg^{++} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \downarrow$$

(२) अमोनियम कार्बोनेट के साथ भी मेगनीशियम लवण मेगनीशियम कार्बोनेट का अवक्षेप देते हैं, पर यह भी अमोनियम क्लोराइड में विलेय है।

$$Mg^{++} + CO_3^{--} \rightleftharpoons MgCO_3 \downarrow$$

(३) अमोनिया और अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में सोडियम फॉसफेट, $Na_2.HPO_4$, के साथ श्वेत अवक्षेप आता है—

$$Mg^{++} + NH_4^+ + PO_4^{---} + 6H_2O = Mg.NH_4.PO_4.6H_2O$$

यह मणिभीय श्वेत अवक्षेप पानी में, और उससे अधिक अमोनिया के विलयन में अविलेय है। अतः परीक्षण में इस प्रतिक्रिया का उपयोग किया जाता है।

मेगनीशियम परौक्साइड, MgO_2 —यदि कॉस्टिक सोडा का

विलयन मेगनीशियम सलफेट के विलयन में हाइड्रोजन परौक्साइड की उपस्थिति में छोड़ा जाय, तो एक अनिश्चित यौगिक जो संभवतः परौक्साइड है, बनता है। यह धीरे धीरे ऑक्सीजन दे डालता है।

मेगनीशियम फ्लोराइड, MgF_2 —मेगनीशियम और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से यह बनता है। ऐसिड आधिक्य में लेकर दोनों के मिश्रण को उड़ा लेना चाहिये। फ्लोराइड सेलाइट खनिज में भी पाया जाता है।

मेगनीशियम क्लोराइड, $MgCl_2$ —यदि कार्नेलाइट (carnallite) खनिज को गला कर ठंढा किया जाय तो १७६° पर इसमें से पोटैसियम क्लोराइड सब का सब मणिभ बन कर बैठ जाता है, पर मेगनीशियम क्लोराइड, $MgCl_2, 6H_2O$ अब भी गली अवस्था में रहता है। कई बार क्रमपूर्वक गलाने पर शुद्ध मेगनीशियम क्लोराइड बच रहता है।

क्लोराइड के मणिभों, $MgCl_2 . 6H_2O$, को गरम किया जाय, तो जैसा पहले कहा जा चुका है, पानी के ४ अणु तो आसानी से दूर हो जाते हैं पर फिर और गरम करने पर निम्न प्रतिक्रिया होने लगती है—

$$MgCl_2 . 2H_2O = MgO + 2HCl + H_2O$$

अतः इस विधि से निर्जल मेगनीशियम क्लोराइड नहीं बनाया जा सकता।

निर्जल क्लोराइड बनाने के लिये हम तीन विधियों का प्रयोग कर सकते हैं—(१) हाइड्रेट को शून्य में १७५° तक गरम करके, (२) मेगनीशियम क्लोराइड और अमोनियम क्लोराइड के द्विगुण लवण, $MgCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$ को शुष्क करके अच्छी तरह तपा कर, और (३) इसके मणिभों को शुष्क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रवाह में गरम करके।

हाइड्रेट युक्त मेगनीशियम क्लोराइड के नीरंग जलग्राही मणिभ होते हैं, जिनका स्वाद कटु होता है। यह पानी में बहुत विलेय है। साधारण तापक्रम पर १०० ग्राम पानी में १३० ग्राम घुलता है, और १००° पर ३६६ ग्राम। एलकोहल के साथ निम्न प्रकार के यौगिक, $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ देता है।

निर्जल लवण को ऑक्सीजन के प्रवाह में गरम किया जाय तो इसमें से कुछ का निम्न प्रकार विभाजन हो जाता है—

$$2MgCl_2 + O_2 = 2MgO + 2Cl_2$$

मेगनीशियम क्लोराइड का सान्द्र विलयन मेगनीशियम ऑक्साइड के साथ संयुक्त होकर ऑक्सिक्लोराइड बनाता है। दोनों के मिश्रण से ($MgCl_2$, $5MgO$, जल) इस प्रकार का सीमेंट के समान पदार्थ बनता है, जो थोड़ी देर में जम कर ठोस दृढ़ पदार्थ देता है।

मेगनीशियम ब्रोमाइड, $MgBr_2 . 6H_2O$—यह समुद्र के पानी में पाया जाता है। मेगनीशियम को ब्रोमीन वाष्पों में जलाने पर यह बनता है। मेगनीशियम ऑक्साइड, हड्डी का कोयला और ब्रोमीन वाष्पों के योग से भी बनता है—

$$MgO + C + Br_2 = MgBr_2 + CO$$

यह श्वेत मणिभीय पदार्थ है।

मेगनीशियम आयोडाइड, $MgI_2 . 8H_2O$—मेगनीशियम ऑक्साइड को हाइड्रोआयोडिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है। इसके मणिभ जलग्राही हैं। यह शीघ्र विभाजित होकर आयोडीन देता है।

मेगनीशियम कार्बोनेट, $MgCO_3$—यह प्रकृति में मेगनेसाइट के रूप में, अथवा कैलसियम कार्बोनेट के साथ डोलोमाइट में पाया जाता है। यदि सोडियम बाइकार्बोनेट के विलयन को कार्बन द्विऑक्साइड से संतृत कर लिया जाय और फिर मेगनीशियम लवण के विलयन में छोड़ा जाय तो धीरे धीरे मेगनीशियम कार्बोनेट का अवक्षेप आवेगा—

$$MgSO_4 + NaHCO_3 = NaHSO_4 + MgCO_3$$

पर यदि मेगनीशियम लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ा जाय, तो हाइड्रेट-युक्त भास्मिक कार्बोनेटों का अवक्षेप आवेगा। यदि यह अवक्षेपण ठंडे तापक्रम पर किया जाय तो बहुत सा हलका अवक्षेप मिलेगा जिसका नाम **मेगनीशिया एल्बा लेविस** (alba levis) है। यदि उबलते विलयन में अवक्षेपण किया जाय तो भारी अवक्षेप आयेगा जिसे **मेगनीशिया एल्बा पोंडरोसा** (magnesia alba ponderosa) कहते हैं। इनके सूत्र क्रमशः $3MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 3H_2O$ और $3MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 4H_2O$ हैं।

मेगनीशियम कार्बोनेट पानी में अविलेय है पर कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में यह घुल जाता है। ऐसा होने पर मेगनीशियम बाइकार्बोनेट बनता है—

$$MgCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Mg(HCO_3)_2$$

मेगनीशियम कार्बोनेट अमोनियम लवणों की विद्यमानता में भी घुल जाता है।

मेगनीशियम नाइट्राइड, Mg_3N_2 —जब मेगनीशियम धातु नाइट्रोजन के प्रवाह में गरम की जाती है, तो नाइट्राइड बनता है। $3Mg + N_2 = Mg_3N_2$। थोड़ी सी हवा में यदि मेगनीशियम चूर्ण गरम किया जाय (जैसे बन्द मूषा में), तो मेगनीशियम ऑक्साइड तो ऊपर की तह में होगा, और नीचे नाइट्राइड होगा। नाइट्राइड पीले रंग का चूर्ण है। यह पानी के साथ मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड और अमोनिया देता है—

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

यह नाइट्राइड हाइड्रोजन सलफाइड के साथ अमोनियम सलफाइड और मेगनीशियम सलफाइड का मिश्रण देता है।

$$Mg_3N_2 + 4H_2S = 3MgS + (NH_4)_2S$$

मेगनीशियम नाइट्रेट, $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$—यह मेगनीशियम कार्बोनेट और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनता है। यह अत्यन्त विलेय और जलग्राही है। क्लोराइड के समान इसे भी केवल गरम करके निर्जल नहीं कर सकते।

मेगनीशियम सलफाइड, MgS—मेगनीशियम को हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह में गन्धक के साथ गरम करके यह बनाया जा सकता है।

मेगनीशियम नाइट्राइड और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बनने की विधि का उल्लेख अभी ऊपर किया जा चुका है। यह बड़ा अस्थायी यौगिक है।

मेगनीशियम सलफेट, $MgSO_4 . 7H_2O$—सन् १७२६ में हौफमेन (Hoffmann) ने सब से पहले बताया कि यह एक प्रकार के खटिक-पार्थिव (calcareous earth) और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से बनता है।

प्रकृति में सलफेट **कीज़ेराइट** (Kieserite) $MgSO_4 . H_2O$, और **एप्सोमाइट,** (epsomite) $MgSO_4 . 7H_2O$, के रूप में पाया जाता है। बहुत से चश्मों के पानी में भी यह होता है। इसके सप्तहाइड्रेट को **एप्सम लवण** (Epsom salt) भी कहते हैं। यदि कीज़ेराइट खनिज को पानी के

संसर्ग में रक्खा जाय, तो यह धीरे धीरे एप्सम लवण में परिणत हो जाता है। डेलोमाइट (dolomite) और सलफ़्यूरिक ऐसिड के योग से भी मेगनीशियम सलफेट बना सकते हैं। (अविलेय कैलसियम सलफेट को निथार कर या छान कर अलग कर देते हैं।) साफ विलयन में से मणिभीकरण द्वारा मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

इसके मणिभों में कटु और तीक्ष्ण स्वाद होता है। ०° पर १०० ग्राम पानी में ये २५·७६ ग्राम विलेय हैं। गरम किये जाने पर इन मणिभों में से पानी के ६ अणु तो १००—१५०° के बीच में आसानी से पृथक् हो जाते हैं, पर अन्तिम सातवाँ अणु २००° से नीचे अलग नहीं होता।

मेगनीशियम सलफेट के विलयन का उपयोग दवाई में हलके रेचकों के रूप में किया जाता है।

मेगनीशियम फॉसफेट, $Mg_3(PO_4)_2$—मेगनीशियम लवण के विलयन में सोडियम फॉसफेट का विलयन डालने से मेगनीशियम फॉसफेट का श्वेत अवक्षेप मिलता है—

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 = MgHPO_4 + Na_2SO_4$$

यदि अवक्षेपण अमोनिया और अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में किया जाय तो मेगनीशियम अमोनियम फॉसफेट का मणिभीय अवक्षेप आवेगा—

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

इस अवक्षेप को यदि सुखा कर तपाया जाय तो मेगनीशियम पायरोफॉसफेट का अविलेय चूर्ण बनेगा—

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

मेगनीशियम का परिमापन इसी विधि से प्रयोगरसायन में किया जाता है। मेगनीशियम आर्सीनेट, और पायरो-आर्सीनेट, $Mg_2As_2O_7$, भी इन्हीं के समान होते हैं।

मेगनीशियम से बनी मिश्रधातुयें—(१) मेगनीशियम धातु सीसे के साथ एक क्रियाशील मिश्र धातु या धातु संकर, Mg_2Pb, देती है। यह हवा से ऑक्सीजन शीघ्र शोषण कर लेती है।

(२) मेगनीशियम और जस्ते के योग से (९५% Mg, ५% Zn) **इलक्ट्रोन** (electron) नामक मिश्र धातु बनती है।

(३) ९० प्रतिशत ऐल्यूमीनियम और १० प्रतिशत मेगनीशियम से **मेगनेलियम** (magnalium) नामक धातु-संकर बनता है जिसका उपयोग हवाई जहाज और मोटरों के लिये किया जाता है।

(४) पारा और मेगनीशियम को साथ साथ गरम करने से **मेगनीशियम संरस** (एमलगम) बनता है। यह ठंडे पानी से भी शीघ्रता से प्रतिक्रिया करता है—

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

कैलसियम, Ca

[Calcium]

कैलसियम धातु मुक्त रूप से तो प्रकृति में नहीं पायी जाती है, पर इसके यौगिकों से हमारा चिर-परिचय रहा है। चूने का पत्थर, खड़िया और संगमरमर हमारे व्यवहार के अति प्राचीन पदार्थ हैं। चूने के पत्थरों को फूंक कर चूना बनाना हमारे देश की अति प्राचीन विधि है। चूने, चूने के पत्थर और बुझे चूने में क्या सम्बन्ध है, इसकी विस्तृत गवेषणा सन् १७५६ के लगभग ब्लैक (Black) ने की। सन् १८०८ में डेवी ने पहली बार कैलसियम धातु तैयार की पर यह अशुद्ध थी। शुद्ध कैलसियम मोयसाँ (Moissan) ने सन् १८९८ में मणिभ स्थिति में पाया।

खनिज—कैलसियम कार्बोनेट, $CaCO_3$, प्रकृति में कई रूपों में पाया जाता है जैसे कैलसाइट, संगमरमर, चूने का पत्थर, कंकड़, और खड़िया। **डोलोमाइट** (dolomite) में कैलसियम के साथ साथ मेगनीशियम कार्बोनेट भी है। कैलसियम सलफेट का खनिज **ऐनहाइड्राइट,** (anhydrite) $CaSO_4$ और **जिप्सम** (gypsum) $CaSO_4, 2H_2O$ है। पर्वतों के शिलाप्रस्तरों में कैलसियम फॉसफेट मिलता है। **फ्लोरस्पार** (fluorspar), CaF_2 लगभग शुद्ध कैलसियम फ्लोराइड है। **क्लोरेपेटाइट** (chlorapatite) $3Ca_3(PO_4)_2, CaF_2$, में फ्लोराइड और फॉसफेट दोनों का मिश्रण है।

वनस्पतियों में और पेड़-पौधों में भी यह बहुत पाया जाता है और शरीर की हड्डी में तो इसका फॉसफेट प्रसिद्ध ही है।

चूने का पत्थर—हमारे देश में प्रतिवर्ष २,९३६,३३० (१९३७) टन

कैलसियम कार्बोनेट (चूने का पत्थर और कंकड़) का व्यवहार होता है। इसमें से ३२% बिहार और उड़ीसा से, ३२% मध्यप्रान्त से, १८.५% पंजाब से, १२.८% बर्मा से, ८.३% राजपूताने से और ५.३% मध्य भारत से आता है। चूने के पत्थर से सीमेंट बनाने के अनेक कारखाने खुल गये हैं। रोहतासगढ़, देहरी-ऑन-सोन, जापला, आदि स्थानों का चूने का पत्थर प्रसिद्ध है। धारवारी पर्वतों में डोलोमाइट भी होता है। इधर मध्यप्रान्त में विंध्या की श्रेणियाँ इस प्रकार के पत्थर के लिये प्रसिद्ध हैं। कटनी और जबलपुर इसके काम के अच्छे केन्द्र हैं। रीवाँ और मैहर का पत्थर बहुत प्रसिद्ध है। इसके प्राकृतिक मणिभ कैलसाइट (calcite) और एरागोनाइट (aragonite) हैं।

संगमरमर—संगमरमर के लिये जोधपुर में मकराना, अजमेर में खरवा, और इनके अतिरिक्त जैपुर, अलवर, जबलपुर और किशनगढ़ इनके लिये प्रसिद्ध हैं। गुलाबी रंग के संगमरमर अरावली पर्वत की श्रेणियों में और नरसिंहपुर (मध्यप्रान्त) में पाये जाते हैं। धूसर रेखाओं से युक्त जोधपुर का संगमरमर और मंडी और दातला पहाड़ियों का काला संगमरमर प्रसिद्ध है। कोयम्बटोर में धूसर-श्वेत और मांस के रंग का संगमरमर मिलता है। बड़ौदा में हरी, गुलाबी, और सफेद चित्तियों का पत्थर मिलता है। हरे और पीले संगमरमर मद्रास के करनूल जिले में होते हैं। सन् १९३७ में ८११९ टन संगमरमर की खोदाई हुई।

चूना—रासायनिक व्यवसाय में चूने का बहुत उपयोग होता है। यह सब से सस्ता क्षार है, और जैसा कि पहले कहा जा चुका है, कॉस्टिक सोडा भी पहले इसी की सहायता से बनाया जाता था। मकानों के निर्माण में चूने का प्लास्टर बहुत काम आता है। इससे पोताई भी की जाती है। पान के साथ इसका थोड़ा सा व्यवहार होता ही है। गन्ने के रस की सफाई में और रंगों के व्यवसाय में भी इसका उपयोग होता है।

चूना कैलसियम कार्बोनेट (खड़िया और चूने के पत्थर) को भट्ठियों में फूंक कर तैयार किया जाता है। ९००° तक गरम करने पर यह कार्बोनेट विभाजित होकर बरी का चूना देता है—

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

हमारे देश में लगभग प्रत्येक बड़े नगर के आसपास चूना तैयार करने

के भट्टे हैं। देसी विधि में तो नीचे लकड़ी की ढेरी रख कर ऊपर से पत्थरों को रख कर आग लगा देते हैं, और चूना तैयार हो जाता है। इस प्रकार से जो चूना मिलता है, उसका रूप, रंग और गुण अनिश्चित होता है। आज कल फुंकाई के लिये ४०-५० फुट ऊँचे शैफ़्ट भट्टे (shaft kiln) आग्नेय ईंटों के बनाये जाते हैं। प्रतिक्रिया में जो कार्बन द्विऑक्साइड गैस बनती है वह हमारे देश में तो व्यर्थ जाती है, पर बड़े बड़े कारखानों में इसका उपयोग चीनी के कारखानों में या अमोनिया-सोडा विधि में कर लिया जाता है। भट्टों में एक परत चूने के पत्थर की, फिर एक परत कोयले या कोक की, और इसी क्रम से एक पर एक परत लगाते जाते हैं। शैफ़्ट में हवा का जो प्रवाह बनता है, उससे भट्टा प्रज्वलित रहता है। तैयार चूना भट्टे के नीचे वाले द्वार से निकाल लिया जाता है। इस विधि से तैयार चूने में थोड़ा सा कोयला मिला रह जाता है।

चित्र ५७—चूने का भट्टा

कुछ भट्टियों में ऐसा सुधार किया गया है कि मुख्य शैफ्ट में तो चूने का पत्थर रखते हैं, और भट्टे के चारों ओर आवें अलग बने होते हैं जिनमें कोयला जलाया जाता है। इस प्रकार तैयार चूने में कोयला मिले रहने की संभावना कम रहती है।

कहीं कहीं तो शैफ़्ट भट्टियों के स्थान पर घूर्ण भट्टियों (rotary kiln) का उपयोग किया जाता है। यह १२५ फुट लम्बी और ८ फुट व्यास की होती हैं और धीरे धीरे घूमती रहती हैं। इन भट्टियों को पिसे हुये

कोयले, या तैल की झींसी अथवा उत्पादक या प्रोड्यूसर गैस की ज्वाला से प्रज्वलित रखते हैं। इन भट्ठियों में से जो गैसें बाहर आती हैं उनका तापक्रम ७००° के लगभग होता है। इनकी गरमी से बॉयलरों को गरम करने का काम लिया जाता है। घूर्ण भट्ठियों से एक बड़ा लाभ यह है कि इनमें पत्थरों के छोटे छोटे टुकड़े भी काम आ सकते हैं।

मॉर्टर अर्थात् गारे का चूना—साधारण भट्टों में जो चूना तैयार किया जाता है, उसका उपयोग गारे के काम में होता है। इसे बालू के साथ पानी मिला कर साना जाता है। इस प्रकार के गारे से ईंटों की जुड़ाई और दीवारों या फर्शों का अस्तर किया जाता है। सूखने पर इसका पानी तो उड़ जाता है और कैलशियम हाइड्रौक्साइड हवा से कार्बन द्विऑक्साइड का शोषण करके कैलसियम कार्बोनेट बन जाता है। पर चूने की दृढ़ता का कारण कार्बोनेट का बनना नहीं है। दृढ़ता तो केवल पानी के उड़ने के कारण आती है।

भट्टों से प्राप्त जुड़ाई के काम का चूना भूरे-धूसर रंग का होता है। पोताई या सफेदी के काम का चूना "सफेदी" या "बरी का चूना" कहलाता है और सफेद रंग का होता है। बरी के चूने में भी रेल के कोयले की राख अच्छी तरह घोट कर जो प्लास्टर बनता है, उससे भी जुड़ाई और अस्तर का काम लिया जाता है।

जिप्सम या सिलखड़ी—$CaSO_4 \cdot 2H_2O$—खनिज रूप में जो जिप्सम मिलता है वह पारदर्शक मणिभीय होता है। इसे **सेलेनाइट** (selenite) कहते हैं। एक दूसरा बे-रवे वाला रूप **एलेबेस्टर** (alabaster) कहलाता है। हमारे देश में ३५% जिप्सम राजपूताने से, ५५% झेलम प्रान्त से और शेष काश्मीर, मद्रास आदि स्थानों से आता है। ४३०९० टन जिप्सम सन् १९३७ में निकाला गया था।

प्लास्टर आव् पेरिस (Plaster of Paris)—जिप्सम को यदि १००–२००° तक गरम किया जाय तो इसका कुछ पानी निकल जाता है, इस समय यह प्लास्टर आव् पेरिस कहलाता है।

$$2CaSO_4 \cdot 2H_2O = (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O$$

इस्पात के बड़े बड़े बर्तनों में जिनमें कई टन माल आ सकता है, सिलखड़ी को गरम करके प्लास्टर आव् पेरिस बनाते हैं। इस काम के लिये घूर्ण-

मट्टियों का भी प्रयोग हो सकता है। इस प्रकार बनाये गये प्लास्टर ऑव् पेरिस चूर्ण में यदि पानी मिलाया जाय, तो यह लगभग पांच मिनट में ठोस जम जाता है और कुछ फैलता भी है। इस प्रकार साँचे में ठीक बैठ जाता है। इसका उपयोग मूर्तियों के बनाने में भी इसी कारण होता है। दीवारों पर अस्तर भी इससे सुन्दर किया जा सकता है। शल्य चिकित्सा में यदि टूटी हड्डी आदि बैठानी हो तो इसका उपयोग करते हैं। दाँतों के चिकित्सालयों में भी उपयोग होता है।

पोर्टलैण्ड सीमेंट (Portland cement)—इङ्गलैंड में एक पत्थर आता है जिसका नाम पोर्टलैंड है। यह मकान बनाने के विशेष काम का है। सन् १८२४ में लीड्स के एक मिस्त्री जोजेफ एस्पडिन (Aspdin) ने चूने के पत्थर और चिकनी मिट्टी को साथ साथ गरम करके एक ऐसा मिश्रण तैयार किया जो पानी मिला कर रखने पर उतना ही दृढ़ हो जाता था, जितना कि पोर्टलैंड पत्थर। इसीलिये इस मिश्रण का नाम पोर्टलैण्ड सीमेंट पड़ा।

यह सीमेंट बनाने के लिये दो प्रकार के पदार्थों की आवश्यकता पड़ती है, (१) एक तो वे जिनमें चूना हो, जैसे चूने का पत्थर और (२) दूसरे वे जिनमें सिलिका, लोहे का ऑक्साइड, और ऐल्यूमिना हो जैसे चिकनी मिट्टी। बहुत दिन पूर्व सन् १७९६ में चिकनी मिट्टी और चूने के पत्थर को गरम करके पार्कर (Parker) ने पोर्टलैण्ड सीमेंट के समान रोमन सीमेंट बनाया था। सीमेंट के कंकर का रासायनिक गठन इस प्रकार है—

त्रिकैलसियम सिलिकेट	$3CaO \cdot SiO_2$
त्रिकैलसियम ऐल्यूमिनेट	$3CaO \cdot Al_2O_3$
कैलसियम ऑर्थो-सिलिकेट	$2CaO \cdot SiO_2$
पंच कैलसियम ऐल्यूमिनेट	$5CaO \cdot 3Al_2O_3$

पोर्टलैण्ड सीमेंट में २२% सिलिका, २·५% फैरिक ऑक्साइड, २·५% मैगनीशिया, ६३% चूना, १·५% गन्धक त्रि-ऑक्साइड और ७·५% ऐल्यूमिना होता है। इस सीमेंट में यह प्रयत्न किया जाता है कि भिन्न भिन्न अंशों की निष्पत्तियाँ निम्न प्रकार हों—

$$\frac{\text{सिलिका}}{\text{ऐल्यूमिना}} = २·५–४$$

$$\frac{CaO \text{ की प्रतिशतता}}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} = १·६–२·१$$

जिस सीमेंट में लोहा न हो वह सफ़ेद होती है पर उसके फूँकने (भस्म करने) में कठिनाई होती है। यदि दिये हुए अनुपात की अपेक्षा चूना कम हो तो सीमेंट कम दृढ़ होगी, और जल्दी जम जायगी। अगर चूना अधिक होगा तो सीमेंट फट जाया करेगी। यदि सिलिका की मात्रा अधिक होगी तो सीमेंट धीरे-धीरे जमेगी, पर यदि ऐल्यूमिना अधिक होगा, तो यह शीघ्र जमेगी।

सीमेंट बनाने की विधि—(१) सीमेंट में चूने का पत्थर और चिकनी मिट्टी इन दो का विशेष काम पड़ता है। इन दोनों को अलग-अलग कूट-पीस कर मैदा ऐसा महीन कर लिया जाता है।

(२) फिर दोनों को उचित अनुपात में मिला कर साथ साथ पीसते हैं। ऐसा करने की शुष्क और आर्द्र दो विधियाँ हैं। शुष्क विधि में दोनों को (पत्थर और मिट्टी को) सुखा लिया जाता है, और फिर ठीक अनुपात में मिला कर पीसते और छानते हैं। इतनी महीन पिसाई होनी चाहिये कि १०० छिद्र (mesh) वाली चलनी में ९०–९५% निकल जाय।

आर्द्र विधि में मिट्टी को पानी के साथ चक्की में धोया जाता है जिससे इसके अनावश्यक अंश दूर हो जायं। फिर मिट्टी के गारे में पीसा हुआ चूने का पत्थर मिलाते हैं। अब इसे फिर चक्की में पीस कर एक-सा कर लेते हैं। इस प्रकार जो गारा मिलता है उसे स्लरी (slurry) कहते हैं।

(३) घूर्ण भट्टियों में जिसके बेलन ६–१० फ़ुट व्यास के और १००-२५० फ़ुट लम्बे होते हैं, ऊपर तैयार की गयी स्लरी को अथवा शुष्क विधि वाले

चित्र ५७—सीमेंट भट्ठा

महीन मिश्रण को) १४००—से १६००° तापक्रम पर गरम करते हैं। भट्टियाँ अपने आप प्रति मिनट १-२ चक्कर के हिसाब से घूमती रहती हैं। इन भट्टियों में चूना, सिलिका और ऐल्यूमिना तीनों संयुक्त होकर कैलसियम ऐल्यूमिनेट और कैलसियम सिलिकेट बनाते हैं। इस प्रकार जो मिश्रण बना उसे सीमेंट क्लिंकर कहते हैं।

सीमेंट क्लिकर में फिर २-३% जिप्सम ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) मिलाते हैं और पीस डालते हैं। जिप्सम की मात्रा पर सीमेंट का जमना निर्भर करता है। इस प्रकार पोर्टलैण्ड सीमेंट बन गयी।

सीमेंट कैसे जमती है—सीमेंट में जब पानी मिलाया जाता है तो इसके त्रिकैलसियम सिलिकेट और त्रिकैलसियम ऐल्यूमिनेट के समान यौगिकों का उदविच्छेदन होता है—

$$3CaO \cdot SiO_2 + 4H_2O = 3Ca(OH)_2 + H_2SiO_3$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3$$

इस प्रकार कैलसियम हाइड्रौक्साइड और सिलिसिक ऐसिड दोनों की श्लैष या कोलायडल जेलें बन जाती हैं। इनमें धीरे-धीरे निर्जलीकरण (dehydration) प्रारम्भ होता है जिसके होने पर पदार्थ कठोर पड़ जाते हैं। सिलिका जेल (और उसके भीतर आबद्ध ऐल्यूमिना जेल) थोड़ी देर में दृढ़ पदार्थ दे देती है।

आजकल घरों के अथवा अन्य इमारतों के बनाने में जब से फेरो-कंकरीट का प्रचार बढ़ गया है, सीमेंट बड़ी काम आने लगी है। फर्श, छत, प्लास्टर, मेज और अनेक पदार्थ इसके बहुत सुन्दर बनाये जाते हैं। री-इन-फोर्स्ड कंकरीट (re-inforced concrete) में लोहे के छोड़ और ईंटों का जाल सीमेंट द्वारा जोड़ा जाता है। हमारे देश में इन दिनों सीमेंट के बहुत-से कारखानें खुल गये हैं।

कैलसियम धातु—यह गले हुए कैलशियम क्लोराइड (या फ्लोराइड) या दोनों के मिश्रण (१०० भाग क्लोराइड, १६.५ भाग फ्लोराइड, फ्लोरस्पार) के विद्युत् विच्छेदन से बनायी जाती हैं—

कैलसियम क्लोराइड को ग्रेफाइट की सैल में रखते हैं। यह ग्रेफाइट ही ऐनोड का काम करता है। कैथोड को पानी के प्रवाह से ठंढा रखते हैं। यह ग्रेफाइट की छड़ों का बना होता है। यह छड़ द्रव पृष्ठ को ठीक छूते होते हैं, और ज्यों-ज्यों कैलसियम जमा होता जाता है, छड़ को थोड़ा थोड़ा ऊपर उठाते जाते हैं। ऐसा करने से कैलसियम की छड़ प्राप्त हो जाती है। ऐनोड पर क्लोरीन गैस निकलती है जिसे बाहर निकाल देते हैं। विद्युत्-विच्छेदन के लिए २५-३० वोल्ट पर ४००-५०० एम्पीयर की धारा काम में लायी जाती है।

चित्र ५८—कैलसियम धातु

कैलसियम के गुण—यह चाँदी के समान श्वेत धातु है, और सीसे से भी अधिक कठोर होती है, पर अन्य साधारण धातुओं की अपेक्षा नरम। यह धातु पिघले हुए सोडियम में घुल जाती है, और ठंडा होने पर इस विलयन में से मणिभ देती है। यदि इस समय एलकोहल का उपयोग किया जाय तो सोडियम जो आधिक्य में होता है, घुल जाता है, और कैलसियम के शुद्ध मणिभ प्राप्त हो जाते हैं।

कैलसियम बड़ी क्रियाशील धातु है। यह अनेक अधातु तत्त्वों से संयुक्त हो जाती है। यह हवा या ऑक्सीजन में लाल रोशनी की ज्वाला से जलता है और जलने पर ऑक्साइड बनता है—

$$2Ca + O_2 = 2CaO$$

हवा के नाइट्रोजन से भी संयुक्त होकर नाइट्राइड देता है—

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$

ऊँचे दाब के हाइड्रोजन से संयुक्त होकर यह हाइड्राइड, CaH_2, देता है। हैलोजनों की वाष्पों में जलकर क्लोराइड, ब्रोमाइड, आयोडीन आदि यौगिक देता है। पानी के साथ इसकी धीरे धीरे प्रतिक्रिया होती है—

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

इसलिये एलकोहल को शुष्क करना हो तो उसमें कैलसियम धातु के टुकड़े छोड़ना चाहिये।

परमाणुभार—ड्यूलोन और पेटी और आवर्त्त संविभाग के नियम के आधार पर इसका परमाणुभार ४० के लगभग आना चाहिये। इसका रासायनिक तुल्यांक निम्न प्रयोगों के आधार पर निश्चित किया गया—(१) शुद्ध आइसलैण्ड स्पार, $CaCO_3$, को कैलसियम ऑक्साइड में परिणत करके। (२) $CaCl_2$ को $2AgCl$ में परिणत करके। तुल्यांक भार २०·०४ आता है, अतः परमाणुभार ४०·०८ हुआ। इसके समस्थानिक ४० और ४४ भारों के मिलते हैं।

कैलसियम के ऑक्साइड, CaO, CaO_2 और CaO_4—इसके ये तीन ऑक्साइड पाये जाते हैं। इन तीनों में कैलसियम ऑक्साइड, CaO, दाहक चूना (quick lime) अधिक प्रसिद्ध है, जिसका उल्लेख पीछे किया जा चुका है। यह कैलसियम कार्बोनेट को गरम करके बनाया जाता है—

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है, अतः यदि कार्बन द्विऑक्साइड गैस अलग बराबर न की जाय, तो फिर कैलसियम कार्बोनेट का विभाजन बन्द हो जायगा।

कला-नियम (phase-rule) के आधार पर यहाँ ३ कलायें, (phases) [क] CaO, CO_2 और $CaCO_3$ हैं; अवयव (component) [अ] हैं—CaO और CO_2. अतः यह व्यूह (system) एकधा स्वतन्त्र (univariant) [स = १] है। (P + F = C + 2, क + स = अ + 2; ३ + स = 2 + 2, ∴ स = १) अतः प्रत्येक तापक्रम के लिये कार्बन द्विऑक्साइड की एक निश्चित सान्द्रता है, जिस पर साम्य (equilibrium) निर्भर है। ५००° पर कैलसियम कार्बोनेट का ०·११ मि० मि० दाब से साम्य है। ६००° पर यह दाब २·३५ मि० मि०, और ८६०° पर यह ७६० मि० मी० है।

कैलसियम ऑक्साइड पानी के संपर्क में आने पर बहुत गरमी देता है और कैलसियम हाइड्रौक्साइड बनता है जो सफेद कम घुलने वाला चूर्ण है।

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + \text{ताप}$$

इस गुण के कारण इसका उपयोग बहुत सी चीजों को सुखाने में किया जाता है, जैसे अमोनिया गैस अथवा एलकोहल को दाहक चूने पर सुखा सकते हैं।

कैलसियम परौक्साइड, CaO_2—चूने के पानी में हाइड्रोजन परौक्साइड डालने से जो अवक्षेप आता है, वह कैलसियम परौक्साइड हाइड्रेट, $CaO_2 \; 8H_2O$, का है। ०° पर इसके अति सान्द्र विलयनों में से और ४०° के ऊपर अन्य विलयनों से जो अवक्षेप आता है वह निर्जल परौक्साइड, CaO_2, का है। बुझे हुये चूने और सोडियम परौक्साइड दोनों को एक साथ दबा कर और फिर बर्फ के पानी से धोकर जो कैलसियम परौक्साइड बनाया जाता है, वह कीटाणु नाशक के रूप में काम में आता है। यह स्मरण रखना चाहिये कि बेरियम परौक्साइड तो बेरियम ऑक्साइड, BaO, और ऑक्सीजन दोनों के संयोग से सीधे तैयार किया जा सकता है, पर कैलसियम परौक्साइड इस तरह नहीं। हाइड्रेटयुक्त परौक्साइड, $CaO_2 \cdot 8H_2O$ को ३० प्रतिशत हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ गरम करने पर कैलसियम चतुः ऑक्साइड, CaO_4, बनता है जो पीला चूर्ण है। अम्लों के प्रभाव से यह ऑक्सीजन और हाइड्रोजन परौक्साइड देता है—

$$CaO_4 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O_2 + O_2$$

यह ऑक्साइड K_2O_4 से मिलता है।

कैलसियम हाइड्रौक्साइड, $Ca(OH)_2$—दाहक चूना (अर्थात् बरी के चूने को) पानी में बुझाने पर कैलसियम हाइड्रौक्साइड बनता है—

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

यह विलेय कैलसियम लवणों पर कास्टिक सोडा के प्रभाव से भी बन सकता है—

$$CaCl_2 + 2NaOH = Ca(OH)_2 \downarrow + 2NaCl$$

यह अमणिभीय चूर्ण है, जो पानी में कम ही घुलता है। ज्यों ज्यों ताप-क्रम बढ़ता है, यह विलेयता भी कम होती जाती है। ३६०° से ऊपर गरम करने पर यह ऑक्साइड में परिणत हो जाता है, यह परिवर्तन रक्त-ताप पर और शीघ्र होता है—

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$$

इसमें प्रबल क्षारीय गुण होते हैं, और त्वचा पर इसका घातक प्रभाव पड़ता है।

चूने को कास्टिक सोडा के साथ बुझाने पर जो मिश्रण प्राप्त होता है उसे **सोडा लाइम** कहते हैं। यह अनेक गैसों, विशेषतया अम्लीय गैसों के शोषण में उपयोगी है जैसे कार्बोनील क्लोराइड, हाइड्रोजन सलफाइड, हाइड्रोजन क्लोराइड, ब्रोमाइड, और आयोडाइड; गन्धक द्विऑक्साइड, क्लोरीन, ब्रोमीन आदि। यह इस गुण के कारण १६१४-१८ के युद्ध में गैस-मास्क बनाने में भी काम आया था। इन मास्कों (मुखावरणों) में शोषण कोयला, पोटैसियम परमैंगनेट, और सोडालाइम तीनों की तहों का उपयोग करते थे।

कैलसियम आयन (Ca^{++}) के सामान्य गुण—विलेय कैलसियम लवण विलयन में कैलसियम आयन, Ca^{++}, देते हैं जिसकी संयोज्यता २ है। यह नीरंग आयन है।

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{++} + 2Cl^-$$

ये लवण अमोनियम क्लोराइड की विद्यमानता में अमोनिया के साथ कैलसियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप नहीं देते। पर कैलसियम लवण इसी लोह समूह में कैलसियम फॉसफेट, ऑक्ज़ेलेट और फ्लोराइड का अवक्षेप दे सकते हैं, यदि किसी भी लवण से ये आयनें प्राप्त हों।

$$Ca^{++} + 2F^{-} = CaF_2 \downarrow$$

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} = CaC_2O_4 \downarrow$$

$$Ca^{++} + HPO_4^{--} = CaHPO_4 \downarrow$$

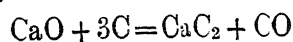
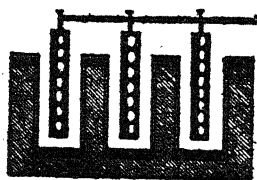
ये सब अवक्षेप खनिज अम्लों में विलेय हैं। कैलसियम ऑक्ज़ेलेट ऐसीटिक ऐसिड में नहीं घुलता। इसलिये इसका प्रयोग कैलसियम परीक्षण में किया जाता है। शिथिल या क्षारीय विलयनों में ऊपर वाले सभी अवक्षेप आसानी से मिलते हैं। कैलसियम कार्बोनेट, आर्सीनाइट, आर्सीनेट, सिलिकेट, बोरेट, फेरोसायनाइड, और अनेक कार्बनिक ऐसिड (टारट्रेट, साइट्रेट आदि) शिथिल विलयनों में कैलसियम लवणों के साथ अवक्षेप देते हैं।

कैलसियम हाइड्राइड, CaH_2—पिघले हुए कैलसियम पर यदि हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाय तो कैलसियम हाइड्राइड बनता है। इसे **हाइड्रोलिथ** (hydrolith) भी कहते हैं। पानी के संसर्ग से यह हाइड्रोजन देता है।

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

इसका उपयोग छोटे एयरशिपों में किया जाता था। इसके ठोस घन प्रयोगशाला के उपयोग के लिये बिकते हैं। एक ग्राम हाइड्रोलिथ से १ लीटर से अधिक हाइड्रोजन मिलता है।

कैलसियम कार्बाइड, CaC_2—बिजली की भट्टी में चूने और कोक (कोयला) को २०००° तक गरम करके कार्बाइड बनाया जाता है—

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

इस विद्युत् भट्टी में कार्बन के ऐनोड (धनद्वार) होते हैं और फर्श पर किया हुआ कार्बनका अस्तर कैथोड (ऋणद्वार) का काम करता है। भट्टी के निचले हिस्से में ही एक मुँह होता है जिससे पिघला हुआ कार्बाइड बाहर निकाल लिया जाता है। कच्चा माल भट्टी में ऊपर से छोड़ते हैं।

चित्र ५६—कैलसियम कार्बाइड की भट्टी

शुद्ध कैलसियम कार्बाइड सफेद होता है, पर बाज़ार में जो बिकता है वह धूसर या

श्याम वर्ण का होता है। पानी के साथ प्रतिक्रिया करके यह ऐसिटिलीन गैस देता है जिसका उपयोग लैम्पों में किया जाता है—

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

यदि कार्बाइड हवा में गरम किया जाय तो यह नाइट्रोजन से संयुक्त हो जाता है और कैलसियम सायनेमाइड, Ca:N:CN बनता है—

$$CaC_2 + N_2 = Ca\ CN_2 + C$$

यह सायनेमाइड पानी के साथ गरम किये जाने पर अमोनिया देता है—

$$Ca\ CN_2 + 3H_2O = Ca\ CO_3 + 2NH_3$$

इसलिये इसका उपयोग खाद के रूप में किया जाता है, और अमोनिया बनाने में भी।

कैलसियम ऐसीटेट, $(CH_3\ COO)_2Ca$—अशुद्ध ऐसीटिक ऐसिड में चूना या कार्बोनेट डाल कर इसे बनाते हैं—

$$2CH_3\ COOH + Ca(OH)_2 = 2H_2O + (CH_3COO)_2Ca$$

यदि सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ इसका स्रवण करें तो शुद्ध ऐसीटिक ऐसिड बनेगा। यदि शुष्क ही इसका स्रवण करें, तो एसिटोन बनेगा—

$$Ca\begin{cases} OOC.\ CH_3 \\ OOC.\ CH_3 \end{cases} = Ca\ CO_3 + CH_3\ CO\ CH_3 \uparrow$$

कैलसियम ऑक्ज़ेलेट, $Ca\ C_2O_4$—यदि किसी विलेय कैलसियम लवण में अमोनियम ऑक्ज़ेलेट का विलयन छोड़ें तो कैलसियम ऑक्ज़ेलेट का सफ़ेद अवक्षेप आवेगा जो ऐसीटिक ऐसिड में नहीं घुलता पर खनिज ऐसिडों में घुल जाता है—

$$Ca\ Cl_2 + (NH_4)_2\ C_2O_4 = 2NH_4Cl + Ca\ C_2O_4 \downarrow$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग कैलसियम परिमापन में करते हैं। दिये हुए पदार्थ के कैलसियम को कैलसियम ऑक्ज़ेलेट में परिणत कर लेते हैं। इस अवक्षेप को धोकर फिर सलफ्यूरिक ऐसिड के हलके विलयन में घुलाते हैं। अब पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन से अनुमापन (titration) कर लेते हैं।

$$5Ca\ C_2O_4 + 8H_2SO_4 + 2K\ MnO_4$$
$$= 5\ Ca\ SO_4 + K_2SO_4 + 2Mn\ SO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

कैलसियम ऑक्ज़ेलेट के अवक्षेप को शुष्क करके यदि तपाया जाय तो यह पहले तो कैलसियम कार्बोनेट में परिणत होता है, और फिर कैलसियम ऑक्साइड में—

$$Ca\ C_2O_4 \rightarrow Ca\ CO_3 + CO \rightarrow CaO + CO_2 + CO$$

भारात्मक परिमापन में इस प्रतिक्रिया का उपयोग किया जाता है।

कैलसियम कार्बोनेट, $Ca\ CO_3$—यह अनेक रूपों में प्रकृति में पाया जाता है। इसके दो मणिभीय रूप भी मिलते हैं—(१) कैलसाइट—(calcite) जिसके षट्कोणीय मणिभ होते हैं। ये द्वि-वर्त्तन (double refraction) प्रकट करते हैं। (२) ऐरेगोनाइट (aragonite) जिसके रॉम्बिक मणिभ होते हैं।

कैलसाइट तो साधारण तापक्रमों पर स्थायी है, पर एरेगोनाइट-४३° के नीचे के तापक्रमों पर ही स्थायी है। पर शुष्क एरेगोनाइट में परिवर्त्तन बहुत धीरे धीरे होता है—इतने धीरे कि हम इसे स्थायी ही मान सकते हैं। ४००°–५००° तक गरम किये जाने पर यह शीघ्र ही कैलसाइट बन जाता है। यदि नम रक्खा जाय तो यह परिवर्त्तन साधारण तापक्रम पर भी शीघ्र होता है।

कैलसाइट के ही रूप **आइसलैंड स्पार** (iceland spar) (नीरंग, शुद्ध), **कैल्कस्पार** (calcspar) या कैलसाइट (सफेद, अपार दर्शक), **संगमरमर,** आदि हैं। **खड़िया** साधारण नेत्रों से देखने पर तो अमणिभीय मालूम होती है, पर सूक्ष्म दर्शक में देखने पर यह मणिभीय कैलसाइट से बनी हुई प्रतीत होती है जिसकी रचना अनेक जीवों ने की। कैलसाइट का घनत्व २·७१५ है।

कैलसियम कार्बोनेट पानी में लगभग अविलेय है (१०० ग्राम पानी में ०·००१८ ग्राम; विलेयता गुणनफल = ०·६ × १०⁻⁸)। पर कार्बन द्विऑक्साइड की विद्यमानता में यह विलेय बाइकार्बोनेट में परिणत हो जाता है—

$$Ca\ CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca\ (HCO_3)_2$$

एक लीटर पानी में इस प्रकार २·२६ ग्राम तक कैलसियम कार्बोनेट घोला जा सकता है।

कैलसियम नाइट्राइड, Ca_3N_2—कैलसियम धातु को नाइट्रोजन के प्रवाह में ४४०° के तापक्रम पर गरम करने पर कैलसियम नाइट्राइड बनता है। यह पानी के साथ अमोनिया और कैलसियम हाइड्रौक्साइड देगा—

$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3.$$

कैलसियम सायनेमाइड, $CaCN_2$—इसका उल्लेख कार्बाइड के साथ किया जा चुका है। यह नाइट्रोजन और रक्त तप्त कैलसियम कार्बाइड के योग से बनता है।

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

यह सायनाइडों और अमोनिया के बनाने में काम आता है, खाद के रूपमें जब उपयोग किया जाता है तो पहले इससे सायनेमाइड, NH_2CN, बनता है और फिर यूरिआ--

$$CaCN_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + NH_2CN.$$

$$NH_2CN + H_2O = NH_2CO\,NH_2$$

कैलसियम नाइट्रेट, $Ca(NO_3)_2$—यह बहुधा जमीन में नाइट्रिकारक कीटाणुओं के प्रभाव से प्राप्त होता है। कैलसियम कार्बोनेट और नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी बनाया जा सकता है। इसे बहुधा "हवाई शोरा" (air saltpetre) भी कहते हैं। यह कई हाइड्रेट देता है जिनमें $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ विशेष महत्व का है जो ४२·७° के नीचे स्थायी है। यह लवण बहुत जलग्राही है। खाद के रूपमें इसका उपयोग होता है। यह एलकोहल में भी विलेय है। यदि कैलसियम नाइट्रेट को गलाकर रोशनी में रक्खा जाय और फिर अंधेरे में लाया जाय तो इसमें स्फुरण (फॉसफोरस की दीप्ति) दिखाई पड़ेगा। इस कारण इसका नाम "बाल्डविन का फॉसफोरस" भी है, क्योंकि यह घटना सबसे पहले सन् १६७४ में बाल्डविन (Baldwin) ने देखी थी।

कैलसियम फॉसफाइड, Ca_3P_2—कैलसियम को फॉसफोरस के साथ गलाकर यह बनाया जा सकता है। यह पानी से शीघ्र विभाजित हो जाता है और ज्वलनशील फॉसफीन, PH_3, निकलती है—

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + PH_3.$$

कैलसियम फॉसफेट, $Ca_3(PO_4)_2$ आदि—यह खनिजों में अनेक

प्रकार से पाया जाता है। जैसे एपेटाइट में $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$; क्लोर-एपेटाइट में $3Ca_3(PO_4)_2.CaCl_2$; हड्डियों में ५८ प्रतिशत $Ca_3(PO_4)_2$ होता है। यदि कैलसियम क्लोराइड के विलयन में अमोनिया की उपस्थिति में सोडियम फॉसफेट डाला जाय तो $Ca_3(PO_4)_2$ का बहुत सा हलका अवक्षेप आवेगा—

$$3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 + 2NH_4OH$$
$$= Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

यह स्वयं तो पानी में लगभग बिलकुल अविलेय है। पर उबालने पर अविलेय भास्मिक फॉसफेट और एक विलेय ऐसिड फॉसफेट में परिणत हो जाता है—

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + 3CaO.2CaHPO_4$$

कार्बन द्विऑक्साइड की उपस्थिति में भी कैलसियम फॉसफेट की विलेयता पानी में बढ़ जाती है। पौधे इस प्रकार ज़मीन से फॉसफेट प्राप्त करते हैं।

फॉसफोरिक ऐसिड त्रिभास्मिक है अतः इसके कैलसियम लवण तीन प्रकार के होंगे—

त्रिकैलसियम ऑर्थो फॉसफेट—$Ca_3(PO_4)_2$ (अविलेय)

द्विकैलसियम ऑर्थो फॉसफेट—$CaHPO_4$ (अविलेय)

एक-कैलसियम ऑर्थो फॉसफेट—$Ca(H_2PO_4)_2$ (विलेय)

ये सभी फॉसफेट अम्लों में विलेय हैं, ऐसीटिक ऐसिड में भी।

$$\underset{\text{ठोस}}{Ca_3(PO_4)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{विलयन में}}{Ca_3(PO_4)_2} \rightleftharpoons 3Ca^{++} + 2PO_4^{---}$$

$$PO_4^{---} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{--}$$
$$HPO_4^{--} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$$

ऐसिड छोड़ने पर फॉसफेट आयन, PO_4^{---}, उपर्युक्त रूपसे प्रतिक्रिया करती हैं और फॉसफेट इनमें घुल जाता है। क्षार का विलयन छोड़ने पर H^+ अलग हो जाती हैं, और फिर फॉसफेट अवक्षिप्त हो जाता है।

द्विकैलसियम ऑर्थो फॉसफेट, $CaHPO_4$, कैलसियम लवण के हलके अम्लीय विलयन को सोडियम फॉसफेट से अवक्षिप्त करने पर बनता है—

$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 \rightleftharpoons CaHPO_4 + 2NaCl$$

$$Ca^{++} + HPO_4^{--} \rightleftharpoons CaHPO_4 \downarrow$$

यह पानी में अविलेय है।

एक-कैलसियम ऑर्थोफॉसफेट, $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$—यह फॉसफोरिक ऐसिड और त्रिकैलसियम फॉसफेट के योग से बनता है—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

यह अन्य दोनों फॉसफेटों से इस बात में भिन्न है कि यह पानी में विलेय है। पर यदि फॉसफोरिक ऐसिड आधिक्य में न हो तो यह द्विकैलसियम लवण में परिणत हो जायगा जो अविलेय है—

$$3Ca(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons 3CaHPO_4 + 3H_3PO_4$$

चूने का सुपरफॉसफेट (Superphosphate of lime)—इसका उपयोग खाद में बहुत होता है। यह जिप्सम और एक-कैलसियम ऑर्थो फॉसफेट का मिश्रण है [$Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$]। सन् १७६५ में फोरक्रौय (Fourcroy) और वौकेलिन (Vauquelin) ने इसे तैयार किया था। हड्डी की राख में जो कैलसियम फॉसफेट होता है, उसमें तौल की $^2/_3$ मात्रा सलफ्यूरिक ऐसिड की छोड़ी गयी। निम्न प्रकार प्रतिक्रिया हुई—

$$5Ca_3(PO_4)_2 + 11H_2SO_4 = 4Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_3PO_4 + 11CaSO$$

इसका उपयोग खाद में विशेष रूप से होता है। आजकल तो सुपर फॉसफेट शिला प्रस्तरों से जैसे एपेटाइट आदि से बनाया जाता है। ये खनिज पानी में अविलेय हैं, पर सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से जो कैलसियम द्विहाइड्रोजन फॉसफेट, $Ca(H_2PO_4)_2$, बनता है वह जल में विलेय है। इस प्रतिक्रिया में इतनी गरमी पैदा होती है कि बहुत सा पानी उड़ जाता है, और ठोस पदार्थ रह जाता है जिसे ऐसा का ऐसा ही खाद के काम में लाते हैं। इसके बनाने की सफलता पानी की मात्रा और सलफ्यूरिक ऐसिड की सान्द्रता—इन दो बातों पर निर्भर है। पानी बस इतना ही होना चाहिये जितना निम्न हाइड्रेटों को बनाने के लिये नितान्त आवश्यक हो, और जितना पानी प्रतिक्रिया की गरमी से उड़ सके।

$$3Ca(H_2PO_4)_2 + 3H_2O = 3Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$$

$$2CaSO_4 + 2H_2O = 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

अगर पानी अधिक होगा तो कीचड़ ऐसा हो जायगा और यदि पानी कम होगा तो मुक्त फॉसफोरिक ऐसिड बच रहेगा।

वस्तुतः आधुनिक विधि में तो सुपरफॉसफेट बन्द बर्तनों में बनाते हैं जिससे प्रतिक्रिया तेजी से भी चलती है, और कोई भाप बाहर नहीं निकल पाती, पानी भी नष्ट नहीं होता, अतः ऐसिड की सान्द्रता बिलकुल बस में रहती है। इस विधि में जो सुपरफॉसफेट बनता है, वह पुरानी विधि के माल के समान कड़ा भी नहीं होता। सुपरफॉसफेट बनाने के औटोक्लेव २१ फुट लम्बे और दोनों ओर शंकु के आकार के होते हैं। सिरों के घेरे का व्यास ५ फुट ७ इंच और बीच के भाग के घेरे का व्यास ६ फुट ७ इंच होता है। इन औटोक्लेवों में सीसे का अस्तर लगा होता है। प्रति मिनट यह पाँच बार गेयर पर घूमा करते हैं। एक एक बार में ६ टन माल बोझा जा सकता है। १ मिनट माल बोझने में लगता है। ३० मिनट में ही प्रतिक्रिया इतनी उग्र हो जाती है कि अन्दर का दाब ६५ पौंड प्रति वर्ग इंच हो जाता है। फिर कुछ मिनटों में ही सुपरफॉसफेट तैयार हो जाता है। औटोक्लेव घूमता ही रहता है, और इसी बीच तैयार माल एक मुखद्वार से निकाल लिया जाता है।

कैलसियम सलफाइड, CaS—चूने को हाइड्रोजन सलफाइड के साथ गरम करके यह बनाया जाता है। $CaO + H_2S = CaS + H_2O$। कैलसियम सलफेट को कार्बन से अपचित करके भी इसे प्राप्त कर सकते हैं—

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$$

चूने और गन्धक के योग से भी बनता है—

$$2CaO + 3S = 2CaS + SO_2$$

लीब्लांक सोडा विधि के सम्बन्ध में इसका उल्लेख पीछे किया जा चुका है।

यह नीरंग पदार्थ है। शुष्कावस्था में इसमें कोई गन्ध नहीं होती। इसमें तीव्र स्फुरण शक्ति होती है, लगभग ज़िंक सलफाइड ऐसी। यह ठीक है कि यह स्फुरण शुद्ध सलफाइड में नहीं होता—केवल कुछ अशुद्धियों (अपद्रव्यों) के कारण उत्पन्न होता है। अशुद्धियाँ बहुधा मैंगनीज़, बिसमथ, ताँबा, टंगस्टन आदि धातुओं के सूक्ष्म अंश होती हैं। इन अशुद्धियों से स्फुरण का वस्तुतः क्या संबंध है, यह निश्चित रूप से नहीं कहा जा सकता।

विस्फुरक सलफाइड—प्रयोगशाला में विस्फुरक कैलसियम सलफाइड बनाना कुछ कठिन है। निम्न विधि का प्रयोग किया जा सकता है। चूने को मेथिलेटेड स्पिरिट (जिसमें सूक्ष्मांश बिसमथ नाइट्रेट का हो) से भिगोओ। जब शुष्क हो जाय तो इसमें अधिक सा गन्धक और कुछ स्टार्च, और थोड़ा सा सोडियम क्लोराइड मिलाओ। बन्द मूषा में इसे देर तक रक्ततप्त करो। इस विधि में सफलता इस पर भी निर्भर है कि चूना कैसा है। मछली की हड्डियों का चूना अच्छा माना जाता है। एक बार प्रकाश में रखने पर घण्टों यह अंधेरे में चमकता रह सकता है।

कैलसियम सलफाइड पानी में उदविच्छेदित होकर हाइड्रोसलफाइड देता है—

$$2CaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2$$

यह हाइड्रोसलफाइड चूने के दूध और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से भी बनता है—

$$Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(HS)_2 + 2H_2O$$

इसका उपयोग त्वचा के अनावश्यक बाल उड़ाने में किया जाता है। चमड़े के कारखानों में भी प्रयोग होता है।

चूने के दूध को गन्धक के साथ उबालने पर कई प्रकार के पोलि-सलफाइड अर्थात् बहु-सलफाइड (CaS_2 से लेकर CaS_7 तक) बनते हैं जो संभवतः सलफाइड और थायोसलफेट के मिश्रण होते हैं।

कैलसियम बाइसलफाइट, $Ca(HSO_3)_2$—चूने के दूध में सलफर द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित करने पर यह बनता है। इसका उपयोग काग़ज़ की लुगदी का रंग उड़ाने में होता है। शराब के कारखाने में भी कीटाणु-नाशन में इसका प्रयोग होता है।

कैलसियम सलफेट, $CaSO_4$—जैसा कि पहले कहा जा चुका है, प्रकृति में यह एनहाइड्राइट, $CaSO_4$, और जिप्सम, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, के रूप में पाया जाता है। इसकी एक मणिभीय जाति एलेबेस्टर भी कहलाती है।

कैलसियम के विलेय लवणों के विलयन में विलेय सलफेट डालने पर कैलसियम सलफेट, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, का अवक्षेप आता है। कैलसियम सलफेट सलफ्यूरिक ऐसिड और कैलसियम कार्बोनेट के योग से भी बनाया जा सकता है।

कैलसियम सलफेट अमोनियम सलफेट के सान्द्र विलयन के साथ एक द्विगुण लवण बनाता है जो विलेय है। इस विधि से कैलसियम और स्ट्रौंशियम के लवण प्रयोग-रसायन में अलग अलग किये जाते हैं।

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$$

अविलेय विलेय

कैलसियम क्रोमेट, $CaCrO_4$ —यह बेरियम और स्ट्रौंशियम क्रोमेटों से अधिक विलेय है, अतः पोटैसियम क्रोमेट के साथ ऐसीटिक ऐसिड की विद्यमानता में यह अवक्षेप नहीं देता, जैसा कि बेरियम क्रोमेट करता है।

कैलसियम फ्लोराइड, CaF_2—प्रकृति में यह **फ्लोराइट** (fluorite) या **फ्लोरस्पार** (fluorspar) के रूप में पाया जाता है। यह खनिज किसी अम्ल में नहीं घुलता, यद्यपि प्रयोगशाला में तैयार कैलसियम फ्लोराइड अम्लों में विलेय है।

कैलसियम लवण के विलयन में पोटैसियम फ्लोराइड का विलयन डालने पर कैलसियम फ्लोराइड का सफ़ेद अवक्षेप मिलता है—

$$CaCl_2 + K_2F_2 = CaF_2 \downarrow + 3KCl$$

कैलसियम फ्लोराइड खनिज के जो पारदर्शक टुकड़े प्रकृति में मिलते हैं उनका वर्तनांक बहुत कम है और यह वर्ण विश्लेषण भी कम करते हैं, अतः इनका उपयोग दूरबीन और सूक्ष्म दर्शकों में किया जाता है। ये फ्लोराइट मणिभ उपरक्त (infrared) और नीलोत्तर (ultraviolet) रश्मियों के लिये भी पारदर्शक है।

कैलसियम क्लोराइड, $CaCl_2$ —यह पदार्थ अमोनिया-सोडा विधि में व्यर्थ बरबाद होता है, और इसका कोई अच्छा उपयोग पता नहीं चला है। कैलसियम कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से यह बनाया जा सकता है। निर्जल कैलसियम क्लोराइड का उपयोग जल-शोषण के लिये किया जाता है क्योंकि यह प्रबल जलग्राही पदार्थ है। निर्जल क्लोराइड ७७५° पर गलता है। फॉसफोरस पंचौक्साइड इससे भी अच्छा शोषक है, क्योंकि सजल कैलसियम क्लोराइड का थोड़ा सा वाष्पदाव होता ही है।

अमोनिया कैलसियम क्लोराइड के साथ $CaCl_2 \cdot 8NH_3$ बनाती है अतः इसके पानी का शोषण कैलसियम क्लोराइड के साथ नहीं किया जा सकता।

कैलसियम क्लोराइड पानी में बहुत विलेय है। यह पानी के साथ कई हाइड्रेट बनाता है, जिनमें से कमरे के तापक्रम पर $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ही स्थायी है। १०० ग्राम पानी में २०° पर ७४ ग्राम और ६०° पर १३६ ग्राम विलेय है। इसके सान्द्र विलयनों का उपयोग ऊँचे तापक्रम वाले जल-ऊष्मकों की भाँति किया जा सकता है। ३२५ प्रतिशत वाला विलयन १८०° पर उबलता है। ये विलयन तैलों की अपेक्षा अधिक स्वच्छ होते हैं, और सलफ्यूरिक ऐसिड की तरह भयानक भी नहीं होते अतः इन विलयनों के ऊष्मकों (baths) का द्रवणांक आदि निकालने में उपयोग किया जा सकता है।

$CaCl_2 . 6H_2O$ लवण भी बहुत विलेय है। इसका समावस्थी विन्दु (eutectic point) भी बहुत नीचे है। अतः १·४४ भाग मणिभीय क्लोराइड और १ भाग बर्फ का मिश्रण—५५° तक का नीचा तापक्रम दे सकता है।

स्ट्रौंशियम, *Sr*

[Strontium]

सन् १८०८ में सर हम्फ्री डेवी ने सबसे पहले स्ट्रौंशियम धातु तैयार की। स्ट्रौंशियम कार्बोनेट से तो लोग पहले भी परिचित थे। इस धातु के मुख्य खनिज **सेलेस्टाइन**, (celestine) $SrSO_4$, और **स्ट्रौंशियेनाइट**, (strontianite) $SrCO_3$, हैं। सेलेस्टाइन की थोड़ी सी मात्रा हमारे देश में भी पायी जाती है।

स्ट्रौंशियम धातु बनाने की भी लगभग वही विधियाँ हैं जो कैलसियम की। बुन्सन ने स्ट्रौंशियम क्लोराइड और अमोनियम क्लोराइड के मिश्रण को गलाया, और इसका विद्युत् विच्छेदन किया। कैथोड पर स्ट्रौंशियम धातु मिली—

गुडविन (Goodwin) की विधि में लोहे के बने पात्र में स्ट्रौंशियम क्लोराइड गलाया गया, और यह लोहा ही कैथोड था। ऐनोड कार्बन का था।

स्ट्रौंशियम कम घनत्व की श्वेत धातु है जिसका रंग चाँदी जैसा होता है, यह घनवर्धनीय और तन्य है। रासायनिक गुणों में यह कैलसियम से मिलती जुलती है, और कैलसियम की अपेक्षा अधिक क्रियाशील है। निम्न प्रतिक्रियायें उल्लेखनीय हैं—

(१) हवा में—$2Sr + O_2 \rightarrow 2SrO$

(२) नाइट्रोजन से—$3Sr + N_2 \rightarrow Sr_3N_2$

(३) दाब में हाइड्रोजन से $Sr + H_2 \rightarrow SrH_2$

(४) हैलोजनों से $Sr + Cl_2$ [Br_2 या I_2] $\rightarrow SrCl_2$

[$SrBr_2$ या SrI_2]

(५) पानी से $Sr + 2H_2O \rightarrow Sr(OH)_2 + H_2$

स्ट्रौंशियम का परमाणुभार भी कैलसियम में परमाणुभार के समान निकाला गया है। यह ८७·६३ है। स्ट्रौंशियम के समस्थानिक ८६ और ८८ भी ज्ञात हैं।

स्ट्रौंशियम आयन के सामान्य गुण—(१) स्ट्रौंशियम के विलेय लवण पानी में स्ट्रौंशियम आयन, Sr^{++}, देते हैं—

$$SrCl_2 \rightleftharpoons Sr^{++} + 2Cl^-$$

स्ट्रौंशियम के कार्बोनेट और सलफेट बहुत ही कम विलेय हैं। स्ट्रौंशियम कार्बोनेट का विलेयता गुणनफल, $[Sr^{++}][CO_3^{--}] = १·६ \times १०^{-९}$, और सलफेट का, $[Sr^{++}][SO_4^{--}] = २·८ \times १०^{-७}$ है। स्ट्रौंशियम लवणों के विलयन में अमोनिया और अमोनियम कार्बोनेट छोड़ने पर स्ट्रौंशियम कार्बोनेट का अवक्षेप आता है—

$$Sr^{++} + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow SrCO_3 \downarrow + 2NH_4^+$$

कार्बोनेट का यह अवक्षेप ऐसीटिक ऐसिड और अन्य अम्लों में विलेय है। स्ट्रौंशियम लवणों के विलयन में अमोनियम सलफेट के साथ जो अवक्षेप आता है वह किसी अम्ल में विलेय नहीं है।

$$Sr^{++} + SO_4^{--} \rightarrow SrSO_4 \downarrow$$

कैलसियम सलफेट से स्ट्रौंशियम सलफेट इस बात में भिन्न है। कैलसियम क्रोमेट की अपेक्षा स्ट्रौंशियम क्रोमेट भी कम विलेय है।

स्ट्रौंशियम के लवण बुन्सन ज्वाला को चटक किरमिज़ी रंग (crimson) देते हैं। इनके स्पेक्ट्रम में लाल, नारंगी और नीली रेखायें मिलती हैं।

स्ट्रौंशियम ऑक्साइड, SrO—स्ट्रौंशियम कार्बोनेट को तपा कर स्ट्रौंशियम ऑक्साइड उसी तरह बन सकता है जैसे कैलसियम कार्बोनेट से कैलसियम ऑक्साइड, पर विभाजन का तापक्रम स्ट्रौंशियम के लिये सापेक्षतः ऊँचा है। अच्छा तो यह होगा कि स्ट्रौंशियम नाइट्रेट को गरम करके ऑक्साइड बनाया जाय—

$$2Sr(NO_3)_2 = 2SrO + 4NO_2 + O_2$$

व्यापारिक मात्रा में यह ऑक्साइड सेलेस्टाइन, $SrSO_4$, से बनाते हैं। इसे कार्बन के साथ गरम करने पर स्ट्रौंशियम सलफाइड बनता है—

$$SrSO_4 + 2C = SrS + 2CO_2$$

स्ट्रौंशियम सलफाइड पर फिर कास्टिक सोडा की प्रतिक्रिया करते हैं—

$$SrS + 2NaOH = Sr(OH)_2 + Na_2S$$

पानी से इस मिश्रण को धो कर सोडियम सलफाइड तो दूर कर देते हैं, और जो हाइड्रौक्साइड बच रहता है, उसे तपा कर ऑक्साइड में परिणत कर लेते हैं—

$$Sr(OH)_2 = SrO + H_2O$$

स्ट्रौंशियम का यह ऑक्साइड अपने गुणों में कैलसियम ऑक्साइड (दाहक चूना) के समान है। इसे स्ट्रौंशिया भी कहते हैं। पानी से बुझाने पर गरमी निकलती है और हाइड्रौक्साइड बनता है—

$$SrO + H_2O = Sr(OH)_2 + \text{१६.४४ केलारी}$$

सीरा से शक्कर प्राप्त करने में इस हाइड्रौक्साइड का उपयोग किया जाता है।

स्ट्रौंशियम परौक्साइड, SrO_2—स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से कैलसियम परौक्साइड के समान यह भी बनता है।

स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड, $Sr(OH)_2$—यह स्ट्रौंशिया और पानी के योग से तो बनता ही है, इसे स्ट्रौंशियम कार्बोनेट और भाप के योग से भी (५००-६००° पर) तैयार कर सकते हैं—

$$SrCO_3 + H_2O = Sr(OH)_2 + CO_2$$

बूझे चूने की अपेक्षा यह हाइड्रौक्साइड पानी में अधिक विलेय है। १०० ग्राम पानी में २०° पर ०.८१ ग्राम, और १००.२° पर २.२७ ग्राम। अतः इसके क्षारीय गुण चूने के पानी की अपेक्षा अधिक प्रबल हैं।

स्ट्रौंशियम कार्बोनेट, $SrCO_3$—यह स्ट्रौंशियेनाइट (strotianite) के रूप में पाया जाता है जो एरेगोनाइट का समरूपी है। सेलेस्टाइन को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर यह बनता है—

$$SrSO_4 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2SO_4$$

प्रयोगशाला में भी हम अविलेय स्ट्रौंशियम सलफेट को कार्बोनेट में (जो अम्लों में विलेय है) इसी प्रकार परिणत करते हैं। गलित मिश्रण में पानी मिलाने पर सोडियम सलफेट तो घुल जाता है, और कार्बोनेट रह जाता है। स्ट्रौंशियम कार्बोनेट गुणों में कैलसियम कार्बोनेट के समान है। पर यदि इसे तपा करके विभाजित करना हो ($SrCO_3 \rightarrow SrO + CO_2$) तो तापक्रम १२००° से ऊँचा ही चाहिये।

स्ट्रौंशियम नाइट्रेट, $Sr(NO_3)_2$—यह यों तो किसी भी सामान्य विधि से बनाया जा सकता है जैसे ऑक्साइड या कार्बोनेट पर नाइट्रिक ऐसिड के योग से, पर व्यापार में यह स्ट्रौंशियम क्लोराइड के सान्द्र विलयन में सोडियम नाइट्रेट का विलयन मिला कर बनाते हैं—

$$SrCl_2 + 2NaNO_3 = Sr(NO_3)_2 + 2NaCl$$

सान्द्र विलयन में से स्ट्रौंशियम नाइट्रेट के मणिभ, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ पृथक् हो आते हैं। यह पदार्थ पानी में बहुत विलेय है, २०° पर १०० ग्राम पानी में ६८ ग्राम। फुलझड़ी और आतिशबाज़ी में लाल रंग की ज्वालाओं और चिनगारियों के लिये इसका बहुत उपयोग होता है। इसके नाइट्रेट का जो ऑक्सीजन है वह इस कला में बड़ा सहायक होता है।

स्ट्रौंशियम सलफाइड, SrS—यह स्ट्रौंशियम सलफेट को कार्बन द्वारा अपचित करके अथवा स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बनाया जा सकता है—

$$SrSO_4 + 2C = SrS + 2CO_2$$

$$Sr(OH)_2 + H_2S = SrS + 2H_2O$$

कैलसियम सलफाइड के समान यह भी विस्फुरक है।

स्ट्रौंशियम सलफेट, $SrSO_4$—प्रकृति में यह सेलेस्टाइन के रूप में पाया जाता है। स्ट्रौंशियम लवण के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड डालने पर स्ट्रौंशियम सलफेट का रवेदार अवक्षेप आसानी से आ जाता है—

$$SrCl_2 + H_2SO_4 = SrSO_4 + 2HCl$$

यह पानी में बहुत कम ही विलेय है (१८° पर ०·०१ प्रतिशत के लगभग)। कैलसियम सलफेट के तो हाइड्रेट भी मिलते हैं, पर इसके नहीं। यह अमोनियम सलफेट के विलयन में भी नहीं घुलता। इस बात में यह कैलसियम सलफेट से भिन्न है। पर यदि गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में स्ट्रौंशियम सलफेट घोल कर ठंढा किया जाय तो स्ट्रौंशियम ऐसिड सलफेट, $Sr(HSO_4)_2$, मिलेगा—

$$SrSO_4 + H_2SO_4 = Sr(HSO_4)_2$$

स्ट्रौंशियम क्रोमेट, $SrCrO_4$ —यह मणिभीय पीला पदार्थ है जो पानी में कम ही विलेय है। १५° पर ८३२ भाग पानी में एक भाग), पर यह ऐसीटिक ऐसिड में घुल जाता है। इस बात में यह बेरियम क्रोमेट से भिन्न है। स्ट्रौंशियम क्लोराइड के शिथिल विलयन में पोटैसियम क्रोमेट का विलयन डालने पर यह बनता है।

$$SrCl_2 + K_2CrO_4 = SrCrO_4 + 2KCl$$

स्ट्रौंशियम फ्लोराइड, SrF_2—यह कैलसियम फ्लोराइड के समान ही अविलेय श्वेत पदार्थ है।

स्ट्रौंशियम क्लोराइड, $SrCl_2$—यह स्ट्रौंशियम कार्बोनेट पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बनाया जा सकता है। यह कैलसियम क्लोराइड के समान ही षष्ठ-हाइड्रेट, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ बनाता है। यह पानी में उसी तरह विलेय भी बहुत है (१८° पर १०० ग्राम पानी में ५० ग्राम निर्जल क्लोराइड घुलता है)। पर कैलसियम क्लोराइड की अपेक्षा यह कम जलग्राही है।

परिमापन(Estimation)—स्ट्रौंशियम का परिमापन स्ट्रौंशियम सलफेट अवक्षिप्त करके करते हैं। विलेयता कम करने के लिये थोड़ा सा एलकोहल भी मिला देते हैं।

बेरियम, *Ba*

[Barium]

बहुत दिन हुए बोलोग्ना के एक चर्मकार कैसिओरोलस (Casciorolus) ने बेरियम सलफाइड में फॉसफोरस की सी चमक देखी। उस समय से बेरियम लवणों की ओर लोगों का ध्यान गया। सन् १७७४ में शीले (Scheele) ने बेरियम और कैलसियम लवणों के अन्तर को समझा। बेराइटीज़ (barytes) के नाम पर बेरियम शब्द पड़ा है। बेराइटीज़ बेरियम सलफेट का इसलिये नाम था, कि यह खनिज काफी भारी था (बेरीस=भारी), सन् १८०८ में डेवी ने बेरियम संरस (एमलगम)। तैयार किया, पर शुद्ध बेरियम तो १९०१ में गुएट्ज़ (Guntz) ने तैयार किया।

बेरियम का सबसे प्रसिद्ध खनिज बेराइटीज या 'हेवी स्पार' (heavy spar) है, यह बेरियम सलफेट है। एक दूसरा खनिज **विदेराइट** (witherite) बेरियम कार्बोनेट है। प्सिलोमेलेन (psilomelane) नामक खनिज बेरियम मैंगेनाइट है।

धातुकर्म—बेरियम का ऑक्सीजन के प्रति इतना स्नेह है कि शुद्ध रूप में इस धातु को प्राप्त करना बड़ा कठिन काम हो गया है। डेवी ने बेरियम क्लोराइड को गला कर उसका विद्युत् विच्छेदन किया। कैथोड पारे का लिया गया था। विद्युत् विच्छेदन से जो धातु बनी, वह पारे के साथ संरस (amalgam) बन गयी। इस संरस को सुखा लिया गया और फिर पारा स्रवित करके बेरियम धातु प्राप्त की। इस विधि में विशेष कठिनाई इस बात की है कि संरस में से पानी पूर्णतः सुखा लेना आवश्यक होता है। दूसरी बात यह भी है कि ऊँचे तापक्रम पर भी बेरियम में से पारा पूर्णतः अलग नहीं होता।

$$BaCl_2$$

एनोड: $Cl_2 \leftarrow 2Cl^-$

कैथोड (पारा): $Ba^{++} \rightarrow Ba + Hg \rightarrow Ba$ संरस $\rightarrow Ba$

१२००° तापक्रम पर बेरियम ऑक्साइड को ऐल्यूमीनियम चूर्ण द्वारा अपचित करके भी बेरियम पा सकते हैं—

$$3BaO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ba$$

गुण—यह काफी नरम सफ़ेद धातु है जिसका द्रवणांक ८५०° और क्वथनांक ९५०° के ऊपर है। यह कैलसियम और स्ट्रौंशियम की अपेक्षा

अधिक क्रियाशील है। इसके चूर्ण को हवा में छोड़ दें, तो यह जल उठता है। यह जल के योग से बेरियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन देता है। यह एलकोहल के साथ बेरियम एथौक्साइड देता है। कैलसियम से इस बात में भिन्न है। यह सीसे के समान घनवर्धनीय है।

$$2Ba + O_2 = 2BaO$$
$$Ba + 2H_2O = 2Ba(OH)_2 + H_2$$
$$Ba + 2C_2H_5OH = (C_2H_5O)_2Ba + H_2$$

परमाणुभार—कैलसियम के समान ही इसका परमाणुभार निकाला गया। यह १३७·३७ आता है।

ऑक्साइड—बेरियम के तीन ऑक्साइड पाये जाते हैं—(१) बेरियम सबौक्साइड, Ba_2O; बेरियम ऑक्साइड, BaO, और बेरियम परौक्साइड BaO_2।

बेरियम सबौक्साइड, Ba_2O--बेरियम ऑक्साइड को मेगनीशियम के साथ गरम करके यह बनाया गया है। यह काला-सा पदार्थ है—

$$2BaO + Mg = Ba_2O + MgO$$

बेरियम ऑक्साइड, BaO—बेरियम ऑक्साइड या बेरियम नाइट्रेट को गरम करके यह बनाया जा सकता है—

$$Ba(OH)_2 = BaO + H_2O$$
$$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

बेरियम कार्बोनेट को अकेले गरम करके तो बेरियम ऑक्शाइड नहीं बनता पर यदि कार्बन के साथ गरम करें तो आसानी से बन सकता है—

$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO$$

बिजली की भट्ठी के तापक्रम पर बेरियम सलफेट का कार्बन से अपचयन हो जाता है। इस तरह जो बेरियम सलफाइड बनता है, वह फिर बेरियम सलफेट से प्रतिक्रिया करता है। इस प्रकार बेरियम ऑक्साइड बन जाता है—

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$
$$BaS + 3BaSO_4 = 4BaO + 4SO_2$$

बेरियम ऑक्साइड सफेद चूर्ण है जो ऊँचे तापक्रम पर ही गलता है। यह द्रवणांक चूने के द्रवणांक से कम है। पानी के संसर्ग से यह इतनी गरमी देता है कि गरम होकर स्वयं चमक उठता है।

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2 + 24{\cdot}24 \text{ कैलॉरी}$$

यह अच्छा शोषक है। पिरिडिन आदि कार्बनिक भस्मों को निर्जल करने के काम में आता है। कार्बन द्विऑक्साइड का भी शोषण करता है। हवा में गरम किये जाने पर यह बेरियम परौक्साइड देता है—

$$2BaO + O_2 \rightleftharpoons 2BaO_2$$

बेरियम परौक्साइड, BaO_2—४००° के ऊपर बेरियम ऑक्साइड और ऑक्सीजन में निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$2BaO + O_2 \rightleftharpoons 2BaO_2 + \text{२४·२ केलॉरी}$$

यदि तापक्रम और बढ़ाया जाय, तो प्रतिक्रिया का उत्क्रमण हो जाता है, और परौक्साइड विभाजित होकर ऑक्सीजन और बेरियम ऑक्साइड देता है। यदि दाब भी अधिक कर दिया जाय तो भी परौक्साइड का विभाजन होने लगता है। इस प्रतिक्रिया का उपयोग ऑक्सीजन बनाने में (**ब्रिन की विधि**) किया जाता है।

बेरियम परौक्साइड सफेद अविलेय चूर्ण है। जल के साथ यह अष्ट-हाइड्रेट, $BaO_2 \cdot 8H_2O$ बनाता है। अम्लों के संपर्क से ठंडे में हाइड्रोजन परौक्साइड देता है—

$$BaO_2 + 2HCl = H_2O_2 + BaCl_2$$

पर गरम करने पर ऑक्सीजन निकलता है—

$$2BaO_2 + 4HCl = 2H_2O + O_2 + 2BaCl_2$$

यह कार्बन द्विऑक्साइड के योग से बेरियम कार्बोनेट और ऑक्सीजन देता है—

$$2BaO_2 + 2CO_2 = 2BaCO_3 + O_2$$

इस परौक्साइड का उपयोग हाइड्रोजन परौक्साइड बनाने में होता है।

बेरियम हाइड्रौक्साइड, $Ba(OH)_2$—यह बेरियम ऑक्साइड और पानी के योग से बनता है जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है। बेरियम कार्बोनेट को भाप के प्रवाह में रक्त-तप्त तापक्रम पर गरम करके यह व्यापारिक मात्रा में तैयार किया जाता है—

$$BaCO_3 + H_2O = Ba(OH)_2 + CO_2$$

इस काम के लिए चाहें तो विदेराइट का प्राकृतिक कार्बोनेट लें अथवा बेरियम सलफेट और कार्बन के योग से बेरियम सलफाइड और फिर कार्बन द्विऑक्साइड के योग से कार्बोनेट बना लें—

$$BaSO_4 \xrightarrow{C} BaS \xrightarrow{CO_2} BaCO_3 \xrightarrow[\text{रक्त-ताप}]{H_2O} Ba(OH)_2$$

बेरियम हाइड्रौक्साइड निर्जल अवस्था में श्वेत चूर्ण है, पर इसका मणिभीय अष्ट हाइड्रेट, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, भी मिलता है। यह हाइड्रेट गरम करने पर पहले तो पिघलता है और फिर पानी दे डालता है। निर्जल यौगिक ३२५° पर गलता है और ६००° के निकट विभाजित होने लगता है, पर ६००-१०००° के नीचे विभाजन की गति धीमी ही है।

$$Ba(OH)_2 \underset{६००°}{\rightleftharpoons} BaO + H_2O$$

बेरियम हाइड्रौक्साइड पानी में कैलसियम और स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड की अपेक्षा अधिक विलेय है। घुल कर बेरीटा (baryta) विलयन मिलता है। इससे अम्लों का अनुमापन (titration) किया जा सकता है। १५° पर १०० ग्राम पानी में ३·२३ ग्राम और १००° पर १०१ ग्राम निर्जल बेरियम हाइड्रौक्साइड, $Ba(OH)_2$, विलेय है। विलयन में हाइड्रौक्सिल आयनें काफी होती हैं—

$$Ba(OH)_2 \rightleftharpoons Ba^{++} + 2OH^-$$

नार्मल विलयन के लिये १५७·७५ ग्राम प्रति लीटर $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ चाहिये।

बेरियम हाइड्रौक्साइड के विलयन की उपयोगिता अनुमापन में यह है कि यह कार्बन द्विऑक्साइड से सदा मुक्त रहता है। जो कुछ कार्बन द्विऑक्साइड शोषित हुआ, वह अविलेय बेरियम कार्बोनेट बन कर पृथक् हो गया—

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 \downarrow + H_2O$$

यह विशेषता अन्य क्षारीय विलयनों में जैसे कास्टिक सोडा, या अमोनिया के, नहीं है। बेराइटा विलयन से अनुमापन करने के लिये विशेष ब्यूरेट काम में आते हैं।

बेराइटा का उपयोग सलफ्यूरिक ऐसिड दूर करने में भी किया जाता है क्योंकि यह अविलेय बेरियम सलफेट देता है—

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2H_2O$$

बेरियम आयन के सामान्य गुण—बेरियम लवण पानी में घुल कर निम्न प्रकार नीरंग बेरियम आयन देते हैं—

$BaCl_2 \rightarrow Ba^{++} + 2Cl^-$

बेरियम आयनें सलफेट आयनों के साथ बेरियम सलफेट का सफ़ेद अवक्षेप देती हैं—

$Ba^{++} + SO_4^{--} = BaSO_4 \downarrow$

बेरियम आयनें अमोनियम कार्बोनेट के साथ बेरियम कार्बोनेट का अवक्षेप देंगी—

$Ba^{++} + (NH_4)_2 CO_3 = BaCO_3 \downarrow + 2NH_4^+$

यह अवक्षेप पानी और अमोनिया के विलयन में अविलेय पर ऐसीटिक ऐसिड में घुल जाता है। इस विलयन में फिर पोटैसियम क्रोमेट का विलयन छोड़ा जाय तो बेरियम क्रोमेट का पीला अवक्षेप आता है—

$Ba^{++} + K_2 CrO_4 = Ba CrO_4 \downarrow + 2K^+$

सोडियम फॉसफेट के साथ भी अमोनिया के विलयन में बेरियम के विलेय लवण बेरियम फॉसफेट का अवक्षेप देते हैं, पर यह अवक्षेप ऐसीटिक ऐसिड में विलेय है।

सभी बेरियम लवण बुन्सन ज्वाला को हरा रंग देते हैं।

बेरियम कार्बोनेट, $BaCO_3$—यह बेरियम क्लोराइड के विलयन में सोडियम या अमोनियम कार्बोनेट का विलयन मिला कर बनाया जा सकता है। व्यापारिक मात्रा में बनाना हो तो बेरियम सलफेट को कार्बन से अपचित (reduce) करना चाहिये और इस प्रकार जो बेरियम सलफाइड बने उस पर कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करना चाहिये—

$$Ba SO_4 + 4C = BaS + 4CO$$
$$BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3 \downarrow + H_2 S$$

यह कैलसियम कार्बोनेट के समान श्वेत चूर्ण है। पर उसकी तरह साधारण तापक्रम पर तपा कर विभाजित नहीं किया जा सकता। विभाजन के लिये १२००° से अधिक तापक्रम चाहिये। यह पानी में अविलेय है और कार्बन द्विऑक्साइड के आधिक्य में भी घुल कर अधिक बाइकार्बोनेट नहीं देता—

$$BaCO_3 + CO_2 + H_2 O \rightleftharpoons Ba(HCO_3)_2$$

यह प्रबल विष है। चूहों को मारने के लिये आटे में मिला कर इसकी गोलियाँ धोखे से खिलायी जाती हैं।

बेरियम नाइट्रेट, $Ba(NO_3)_2$ —यह सोडियम नाइट्रेट और बेरियम क्लोराइड के विलयनों के विनिमय से बनाया जा सकता है—

$$BaCl_2 + 2NaNO_3 = Ba(NO_3)_2 + 2NaCl$$

बेरियम नाइट्रेट अन्य नाइट्रेटों की अपेक्षा कम विलेय है, १८° पर १०० ग्राम पानी में ७·७ ग्राम और १००° पर २५ ग्राम ही। बेरियम नाइट्रेट की अपेक्षा **बेरियम नाइट्राइट** अधिक विलेय है (१८° पर १०० ग्राम पानी में ७८ ग्राम, और १००° पर ४६१ ग्राम)।

बेरियम सलफाइड, BaS—जैसा कहा जा चुका है, यह बेरियम सलफेट को कोयले के साथ गरम करके बनाया जाता है—

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

अन्य धातुओं के लवणों की सूक्ष्म उपस्थिति में यह स्फुरण देता है। स्फुरण की दीप्ति का रंग नारंगी होता है।

बेरियम सलफेट, $BaSO_4$—प्रकृति में जो बेराइटीज़ या "हैवी स्पार" मिलता है वह बेरियम सलफेट है। बेरियम के विलेय लवणों में सलफ्यूरिक ऐसिड मिलने पर इसका सफ़ेद अवक्षेप आता है—

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HCl$$

इस अविलेय पदार्थ को सुखा कर और तौल कर बेरियम लवणों का परिमापन किया जा सकता है। यदि अवक्षेपण ठंडे सान्द्र विलयनों में किया जायगा तो बेरियम सलफेट के इतने सूक्ष्म कण बनेंगे जो छन्ना कागज़ से छान कर अलग नहीं किये जा सकते। बेरियम थायोसायनेट और मैंगनस सलफेट के संतृप्त विलयनों को मिलाने पर श्लिष्ट अर्थात् जिलेटिनस बेरियम सलफेट का अवक्षेप आता है—

$$MnSO_4 + Ba(CNS)_2 = BaSO_4 \downarrow + Mn(CNS)_2$$

यह जिलेटिनस अवक्षेप थोड़ी देर में फिर अपारदर्शक चूर्ण हो जाता है।

बेरियम सलफेट पानी में बहुत कम विलेय है। इसका विलेयता गुणनफल $[Ba^{++}][SO_4^{--}] = १·२ \times १०^{-१०}$ है।

भारतवर्ष में बेराइटीज़ खनिज बहुत पाया जाता है। मद्रास के करनूल प्रान्त से १९१८-३१ के बीच में २४,५०० टन की खोदाई हुई। अलवर में भी पाया जाता है। प्रति वर्ष भारत में ८००० टन खनिज की आवश्यकता

पड़ती है, जिसमें से लगभग ३००० टन बाहर से आता है। इसका मुख्य उपयोग एनेमल पेंटों में है। चमड़ा, रंग, रबर, आतिशबाज़ी आदि अनेक व्यवसायों में भी इसका उपयोग किया जाता है।

बेरियम सलफेट का व्यवसाय में उपयोग (बेराइटीज़ व्यापार)—पीछे दी गयी प्रतिक्रियाओं से स्पष्ट हो गया होगा कि बेरियम सलफेट से ही हम बेरियम के अन्य लवण तैयार करते हैं। प्रकृति में जो बेरियम सलफेट (बेराइटीज़) पाया जाता है, उसमें कोयला मिला कर घूर्ण भट्टी में तपाते हैं, इस प्रकार बेरियम सलफाइड बना। यह कंकड़ के रूप में होता है। इसे पानी में अच्छी तरह खलभलाते हैं, और फिर सोडा-राख डाल कर बेरियम कार्बोनेट अवक्षिप्त कर लेते हैं। इस बेरियम कार्बोनेट से अनेक बेरियम यौगिक बनाये जाते हैं। छने हुये विलयन को सान्द्र करने पर सोडियम सलफाइड के रवे, $Na_2S.9H_2O$ (30-33% Na_2S) मिलते हैं, इनके निर्जलीकरण से ६०% सोडियम सलफाइड, Na_2S, के पत्र मिलते हैं।

जैसा पहले कहा जा चुका है, बेरियम कार्बोनेट को अकेले तपा कर ऑक्साइड में परिणत नहीं कर सकते हैं। इसमें कोयला मिला कर तब तपाते हैं। ऐसा करने से बेरियम ऑक्साइड मिलता है जो शुद्ध हवा में ५४०° तक गरम किये जाने पर परौक्साइड में परिणत हो जाता है। इससे हाइड्रोजन परौक्साइड बना सकते हैं। ऐसा करने के लिये फॉसफोरिक ऐसिड का योग किया जाता है। बेरियम फॉसफेट अवक्षिप्त हो जाता है।

प्रतिक्रियाओं का सारांश इस प्रकार है—

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 3CO \text{ (भट्टी में)}$$
$$BaS + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2S$$
$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO$$
$$2BaO + O_2 = 2BaO_2$$
$$BaO + 9H_2O = Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$$
$$3BaO_2 + 2H_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2 + 3H_2O_2$$
$$Ba_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ba(H_2PO_4)_2$$
$$3Ba(H_2PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3BaSO_4 + 6H_3PO_4$$

ब्लैंक फिक्से

यह अन्त में जो बेरियम ऐसिड फॉसफेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से महीन बेरियम सलफेट बना उसे ब्लैंक फिक्से (Blanc fixe) कहते हैं। इसका उपयोग वर्णक (pigment) के व्यवसाय में होता है।

जो हाइड्रोजन परौक्साइड प्राप्त होता है, वह सुहागे के क्षारीय विलयन के साथ **सोडियम परबोरेट** देता है जिसमें १०% प्राप्य ऑक्सीजन होता है। दाँत के दवाखानों में कीटाणुनाश के लिये इसका विशेष उपयोग होता है।

$$4H_2O_2 + \underset{\text{सुहागा}}{Na_2B_4O_7} + 2NaOH + \text{जल} = \underset{\text{सोडियम परबोरेट}}{4NaBO_2 . H_2O_2 \cdot 3H_2O}$$

बेराइटीज़

लिथोपोन—यदि निम्न प्रतिक्रिया द्वारा ज़िंक सलफाइड और बेरियम सलफेट दोनों एक साथ अवक्षिप्त हों तो जो वर्णक (pigment) प्राप्त होता है उसे "लिथोपोन" (Lithopone) कहते हैं—

$$ZnSO_4 + BaS = ZnS \downarrow + BaSO_4 \downarrow$$

यह लिथोपोन दो अवक्षिप्त पदार्थों का मिश्रण है। यह विषैला नहीं है। इस कारण "सफेदा" (white lead) के स्थान पर इसका उपयोग किया जा सकता है। "सफ़ेदे" से सीसा धातु का विष कभी कभी नुक़सान पहुँचा सकता है।

सन् १८८० में ऑर (Orr) ने यह देखा था कि ऊपर की प्रतिक्रिया से जो मिश्रण बनता है, उसमें वैसी अवस्था में तो सामान पर चिपक कर बैठने का गुण नहीं है, पर इस मिश्रण को यदि तपा लिया जाय, और निस्तप्त भाग को पीस कर पानी के साथ लेई-सा कर लिया जाय, और फिर सुखा लिया जाय तो अच्छा वर्णक तैयार होता है। यह वर्णक चमकीले श्वेत रंग का है, और रंगों के साथ स्थायी है। अकेला धूप में रखने पर काला पड़ जाता है। यह सस्ता भी है और विषैला भी नहीं, इसलिये इसका बहुत उपयोग किया जाता है।

बेरियम फ्लोराइड, BaF_2— यह बेरियम क्लोराइड और पोटैसियम फ्लोराइड के योग से अवक्षिप्त होता है—

$$BaCl_2 + K_2F_2 = 2KCl + BaF_2 \downarrow$$

यह भी कैलसियम फ्लोराइड के समान पानी में कम विलेय है।

बेरियम क्लोराइड, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$—यह बेरियम के लवणों में सबसे अधिक प्रसिद्ध है। बेरियम कार्बोनेट (या हाइड्रौक्साइड) और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बनाया जाता है—

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

बेरियम सलफेट, कोयला और कैलसियम क्लोराइड तीनों का मिश्रण भी ज़ोरों से तपा कर क्लोराइड बना सकते हैं—

$$BaSO_4 + 4C + CaCl_2 = BaCl_2 + 4CO \uparrow + CaS$$

मिश्रण में पानी मिलाते हैं। छान लेने पर छने भाग में कुछ चूना डालते हैं। यदि कैलसियम सलफाइड का कुछ अंश बेरियम क्लोराइड के साथ घुल कर चला आया होगा तो वह अविलेय ऑक्सि-सलफाइड, $CaO.CaS$, बन कर अवक्षिप्त हो जायगा।

निर्जल होने पर बेरियम क्लोराइड श्वेत पदार्थ है, पर मणिभीकरण पर

पारदर्शक नीरंग मणिभ देता है जिनमें पानी के २ अणु हैं। यह जलग्राही नहीं है, इस बात में यह कैलसियम और स्ट्रौंशियम क्लोराइडों से भिन्न है।

१०० ग्राम पानी में २०° पर यह (निर्जल) ३५·७ ग्राम विलेय है, और १००° पर ५८·८ ग्राम। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की उपस्थिति में यह विलेयता और कम हो जाती है, इसीलिये बेरियम क्लोराइड के विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड (सान्द्र) डालने पर मणिभीय अवक्षेप आ जाता है, जो पानी डालने पर फिर घुल जाता है।

बेरियम क्रोमेट, $BaCrO_4$ —बेरियम लवण के विलयन में पोटैसियम क्रोमेट का विलयन डालने पर बेरियम क्रोमेट का पीला अवक्षेप आता है—

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 \downarrow + 2KCl$$

यह अवक्षेप ऐसीटिक ऐसिड में भी नहीं घुलता। इस प्रकार यह स्ट्रौंशियम और कैलसियम क्रोमेटों से भिन्न है।

बेरियम क्लोरेट, $Ba(ClO_3)_2$—यह क्लोरीन और बेरियम हाइड्रौक्साइड के योग से ८०° पर बनता है—

$$6Ba(OH)_2 + 6Cl_2 = Ba(ClO_3)_2 + 5BaCl_2 + 6H_2O$$

विलयन के मणिभीकरण करने पर बेरियम क्लोराइड पहले दूर हो जाता है। यह क्लोरिक ऐसिड और हरे रंग की आतशबाज़ी बनाने के काम आता है।

रेडियम, Ra

[Radium]

हेनरी बेकरेल (Becquerel) ने सन् १८९६ में यूरेनियम लवणों में स्कन्दनकारिता (radioactivity) देखी। यदि फोटोग्राफी के प्लेट को काले काग़ज़ से भलीभाँति ढंक कर यूरेनियम लवणों के पास रक्खा जाय तो भी प्लेट के रजत लवणों का अपचयन हो जाता है। यह गुण यूरेनियम धातु में और उसके सभी लवणों में एक समान था। बेकरेल ने यह भी देखा कि यूरेनियम लवण विद्युत्-दर्शक का विसर्ग (discharge) कर देते हैं। विसर्ग की गति के आधार पर स्कन्दनकारिता (या रेडियमधर्मत्व) का मापन किया जा सकता है।

यूरेनियम सदा पिचब्लेंड खनिज से निकाला जाता था, और इसका शेष भाग फेंक दिया जाता था। इससे ही बड़े अध्यवसाय के अनन्तर

श्रीमान् और श्रीमती क्यूरी (Curie) ने सन् १८६६ में दो नये तत्त्व प्राप्त किये। एक का नाम रेडियम और दूसरे का पोलोनियम रक्खा गया। बाद को डेबीर्न (Debierne) ने इस यूरेनियम के कचरे में से एक तीसरे तत्त्व की खोज की जिसे ऐक्टीनियम कहते हैं।

यूरेनियम खनिज की स्कन्दनकारिता त्यों त्यों बढ़ती देखी गयी ज्यों-ज्यों इसके शोधन से बेरियम लवण की सान्द्रता बढ़ायी जाने लगी। १ टन यूरे

चित्र ६८—मेडेम क्यूरी

नियम के कचरे से १०-२० किलोग्राम ऐसा सलफेट प्राप्त किया गया जिसकी स्कन्दनकारिता मूल स्कन्दनकारिता की ६० गुनी थी। क्यूरियों ने सलफेटों को क्लोराइडों में परिवर्त्तित किया और फिर इनका आंशिक मणिभीकरण किया। अन्त में जो न्यूनतम विलेय भाग रहा उसमें से १ ग्राम से कम ही कुछ ऐसा लवण (रेडियम क्लोराइड) बनाया गया जिसकी स्कन्दन-कारिता यूरेनियम से लाखों गुनी अधिक थी। एक टन पिच ब्लेंड में से ०·३७ ग्राम रेडियम, ०·०००० ४ ग्राम पोलोनियम और कुछ ऐक्टीनियम मिला।

खनिज—रेडियम प्रकृति में अति सूक्ष्मांशों में बहुत विस्तृत है। बोही-मिया के पिच ब्लेंड से तो यह पहले पहल बनाया ही गया था। अमरीका के कार्नोटाइट (carnotite) में जो कोलोरेडो में मिला, रेडियम की अच्छी मात्रा पायी गयी। बेलजियम कांगो में भी पिच ब्लेंड का अच्छा भण्डार पाया गया। उत्तर पश्चिमी केनाडा की ग्रेट-बेयर झील के तट पर भी सन् १९३० से इसका पता चला।

अधिकांश रेडियम खनिज यूरेनियम के यौगिक हैं। **पिचब्लेंड** तो यूरे-निल यूरेनेट, U_3O_8 या $(UO_2)(UO_3)_2$ है। **कार्नोटाइट** पोटैसियम यूरेनिल वैनेडेट, $K_2O \cdot 2UO_3 . V_2O_5 . H_2O$, है। रेडियम खनिज की पहिचान विद्युत् दर्शक के विसर्ग की गति से अथवा फोटोग्राफिक प्लेट पर किसी भारी धातु की छाया (जैसे चाभी या पैसे की छाया) देख कर की जाती है।

धातु निष्कर्षण—१ ग्राम रेडियम प्राप्त करने के लिये २०० टन खनिज से आरंभ करना पड़ता है। इतनी मात्रा से काम करना कितना कठिन है, और वह भी १ ग्राम पदार्थ प्राप्त करने के लिये, इसका अनुमान साधारण बात नहीं। सम्पूर्ण निष्कर्षण विधि का सारांश इस प्रकार है—(१) पिसे कुटे खनिज को पानी के साथ तर किया जाता है। (२) अना-वश्यक खनिज को अलग किया जाता है, (३) फिर बेरियम-रेडियम सल-फेटों के अवक्षेपों का मिश्रण प्राप्त करते हैं, (४) इन अविलेय सलफेटों को विलेय लवणों में (क्लोराइड या ब्रोमाइड में) परिणत करते हैं। (५) अन्त में इन हैलाइडों का आंशिक मणिभीकरण (fractional crystalli-sation) करते हैं। कार्नोटाइट खनिज से रेडियम प्राप्त करने का रूपरेखा नीचे दी जाती है—

कार्नोटाइट
पोटैसियम यूरेनिल वैनेडेट

| गरम
| सान्द्र
| सलफ्यूरिक ऐसिड

विलेय
$RaSO_4$, $BaSO_4$
| पानी से हलका करके
अवक्षेप
$RaSO_4$, $BaSO_4$
| C से अवकरण
RaS, BaS
↓ HCl or HBr
or
$RaBr_2$, $RaCl_2$
और $BaBr_2$ या $BaCl_2$

पहले
$BaBr_2$
या $BaCl_2$

बाद को
$RaBr_2$
या $RaCl_2$
विद्युत् विभाजन

Pt–Ir
ऐनोड पर
$Cl_2 \leftarrow 2Cl^-$

Hg कैथोड पर
Ra^{++}
↓
Ra संरस
↓ H_2 में स्रवण
Ra धातु

रेडियम धातु पाना—रेडियम लवण से रेडियम धातु प्राप्त करना केवल ऐतिहासिक महत्व की बात है। श्रीमती क्यूरी और डेबीर्न ने सन् १९१० में रेडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से इसे प्राप्त किया। ऐनोड (धनद्वार) प्लैटिनम-इरीडियम का लिया, और कैथोड पर जो रेडियम आया, वह पारे से संयुक्त होकर संरस बन गया। इस संरस को हाइड्रोजन के

वातावरण में स्रवित किया गया, जब तक कि पारा सब उड़ न गया। इस प्रकार बड़ी कुशलता से श्रीमती क्यूरी और इसके सहयोगियों ने रेडियम धातु प्राप्त की।

गुण—रेडियम श्वेत धातु है जिसका घनत्व ५ है। इसका द्रवणांक पहले क्यूरी ने ७००° समझा था, पर बाद को ९६०° पाया गया। इसका क्वथनांक बेरियम की भाँति ११४०° ही है। यह बड़ी क्रियाशील धातु है। हवा में रखने पर ऊपर सतह पर नाइट्राइड बन जाने के कारण यह धातु शीघ्र काली पड़ जाती है। यह काग़ज़ को झुलसा देती है, और पानी से शीघ्र प्रतिक्रिया करके हाइड्रौक्साइड देती है—

$$Ra + 2H_2O = Ra(OH)_2 + H_2$$

यह धातु हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में भी शीघ्र घुलती है।

यौगिक—रेडियम के मुख्य यौगिक क्लोराइड $RaCl_2$; ब्रोमाइड, $RaBr_2$; आयोडाइड, RaI_2; नाइट्रेट, $Ra(NO_3)_2$; कार्बोनेट, $RaCO_3$ और सलफेट, $RaSO_4$ हैं। ये बेरियम के यौगिकों से मिलते-जुलते हैं। रेडियम क्लोराइड के रवे $RaCl_2 \cdot 2H_2O$ तो बेरियम क्लोराइड के मणिभों, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, के समरूपी हैं। शुद्ध रूप में ये नीरंग होते हैं, पर बेरियम लवण से मिले रहने पर इनका रंग पीला या गुलाबी भी हो सकता है।

रेडियम ब्रोमाइड, $RaBr_2 \cdot 2H_2O$, हवा में रख छोड़ने पर विभाजित हो जाता है और हाइड्रौक्साइड, $Ra(OH)_2$, देता है।

$$RaBr_2 . 2H_2O = Ra(OH)_2 + 2HBr$$

रेडियम के विलेय लवण अमोनियम कार्बोनेट के योग से रेडियम कार्बोनेट का अवक्षेप देते हैं—

$$RaBr_2 + (NH_4)_2CO_3 = RaCO_3 + 2NH_4Br$$

रेडियम सलफेट, $RaSO_4$, बेरियम सलफेट से भी कम विलेय है, पर मिश्रित विलयनों में से दोनों का अवक्षेप एक साथ ही आता है।

रेडियम कार्बोनेट और नाइट्रिक ऐसिड के योग से रेडियम नाइट्रेट बनता है।

$$RaCO_3 + 2HNO_3 = Ra(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

रेडियम परमाणु का विभाजन—रेडियमधर्मा तत्त्व, जैसे रेडियम, यूरेनियम, थोरियम आदि सदा विभाजित होते रहते हैं। इनसे तीन प्रकार की किरणें निकला करती हैं—(१) ऐलफा किरण, (२) बीटा किरण, और गामा किरण। ऐलफा किरणें द्वयाविष्ट हीलियम परमाणु $He^4{}_2$, हैं, और बीटा किरणें एलेक्ट्रोन हैं, तथा गामा किरण अत्यन्त प्रवेशशील रश्मियाँ हैं। रेडियम परमाणु के केन्द्र का विभाजन निम्न प्रकार होता रहता है—

तत्त्व	परमाणु संख्या	परमाणु भार	अर्धजीवन काल
Ra	८८	२२६	१६६० वर्ष
↓ ऐ०			
Rn	८६	२२२	३·८३ दिन
↓ ऐ०			
RaA	८४	२१८	३ मिनट
↓ ऐ०			
RaB	८२	२१४	२६·८ मिनट
↓ बी०,गा०			
RaC	८३	२१४	१९·५ मिनट
↓ ऐ०,बी०,गा०			
RaC″	८१	२१०	१·४ मिनट
↓ बी०			
RaC′	८४	२१४	३×१०^{-६} सैकंड
↓ ऐ०			
RaD	८२	२१०	१६·५ वर्ष
↓ बी०			
RaE	८३	२१०	५ दिन
↓ बी०			
RaF	८४	२१०	१४० दिन
↓ ऐ०			
RaG	८२	२०६·०१६	स्थायी

(सीसा-स्थायी)

प्रश्न

१. मेगनीशियम किन बातों में एक ओर तो कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम के समान है, और दूसरी ओर यशद, कैडमियम और पारे के? विवेचनापूर्वक लिखो। (लण्डन, बी० एस-सी०)

२. प्रकृति में कैलसियम के कौन से लवण पाये जाते हैं? कैलसियम धातु कैसे तैयार की जाती है? ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण), प्लास्टर आव् पेरिस, कैलसियम सायनेमाइड और सीमेंट कैसे तैयार करते हैं, और व्यापार में इनके क्या उपयोग हैं? (बम्बई, बी० ए०)

३. बेरियम सलफेट से बेरियम क्लोराइड, बेरियम परौक्साइड, और बेरियम फॉसफेट कैसे बनाओगे?

४. क्षारीय पार्थिव तत्वों और रेडियम के यौगिकों के भौतिक और रासायनिक गुणों की तुलना करो। इन चारों को एक ही समूह में क्यों रक्खा जाता है? (पंजाब, १९३२)

५. द्वितीय समूह के क और ख-उपसमूहों के तत्वों की तुलना करो, और आवर्त्त संविभाग में उनका क्या स्थान है, इसकी विवेचना करो। (प्रयाग, १९४२)

६. डोलोमाइट से मेगनीशिया कैसे तैयार करोगे? मेगनीशियम और बेरीलियम के गुणों की तुलना करो।

७. बेरीलियम धातु के मुख्य लवणों का उल्लेख करो।

८. निम्न पर सूक्ष्म टिप्पणियाँ लिखो—लिथोपोन, प्लास्टर आव् पेरिस, बुझा चूना, कैलसियम कार्बाइड, सायनेमाइड, कैलसियम सुपरफॉसफेट।

९. रेडियम को पिच ब्लैंड में से कैसे पृथक् किया गया? रेडियम और बेरियम के यौगिकों की तुलना करो।

अध्याय १२

द्वितीय समूह के तत्त्व (२)

यशद, कैडमियम और पारा

जैसा कि पहले अध्याय में कहा जा चुका है, द्वितीय समूह में मेगनीशियम के बाद से दो शाखायें आरम्भ होती हैं। पहली शाखा में कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम हैं, और दूसरी शाखा में यशद (जस्ता), कैडमियम और पारा। इस दूसरी शाखा को उपसमूह-ख कहते हैं। यह उपसमूह उसी प्रकार का है, जिस प्रकार का प्रथम समूह में ताँबे, चाँदी और सोने का था।

आवर्त्त संविभाग में ताँबे के बाद यशद का, चाँदी के बाद कैडमियम का और सोने के बाद पारे का क्रम है। अतः स्वभावतः जिस प्रकार के गुणों का परिवर्त्तन ताँबे से लेकर सोने तक प्रथम समूह में होता है, उसी प्रकार यशद से लेकर पारे तक भी। तीसरे समूह में इसी प्रकार के तत्त्व गैलियम और इंडियम हैं, पर उनका विस्तृत उल्लेख यहाँ नहीं किया जा सकता।

धातुओं के भौतिक गुण—जस्ता, कैडमियम और पारे के भौतिक गुण नीचे दिये जाते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणुभार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
३०	यशद	Zn	६५·३७	७·१	४१८°	९१८°	०·०९३
४८	कैडमियम	Cd	११२·४१	८·६४	३२१°	७७८°	०·०५५
८०	पारा	Hg	२००·०६	१३·४४	−३८·८°	३५६·७°	—

इस सारणी से यह स्पष्ट है कि जैसे-जैसे परमाणुभार बढ़ता जाता है तत्त्वों का घनत्व भी बढ़ता जाता है, पर द्रवणांक और क्वथनांक क्रमशः कम होते जाते हैं। आपेक्षिक ताप भी घटता जाता है।

परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—भिन्न-भिन्न कक्षों में ऋणाणु इन तत्त्वों के परमाणुओं में किन स्थिति में हैं, यह नीचे दिया जाता है—

यशद—Zn (३०)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$. २ $p^{६}$. ३ $s^{२}$. ३ $p^{६}$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^{२}$

कैडमियम—Cd (४८)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$ २ $p^{६}$. ३ $s^{२}$. ३ $p^{६}$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^{२}$. ४ $p^{६}$. ४ $d^{१०}$. ५ $s^{२}$

पारा—Hg (८०)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$. २ $p^{६}$. ३ $s^{२}$. ३ $p^{६}$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^{२}$. ४ $p^{६}$. ४ $d^{१०}$. ४ $f^{१४}$. ५ $s^{२}$. ५ $p^{६}$. ५ $d^{१०}$. ६ $s^{२}$

लेखक ने अपनी इण्टरमीडियेट और हाई स्कूल की रसायन पुस्तकों में भी किया है, इसलिए विद्यार्थियों को असामञ्जस्य का कष्ट नहीं उठाना पड़ेगा। अंग्रेजी शब्दों के उच्चारण में इण्टरनेशनल वेब्स्टर डिक्शनरी के उच्चारण को आदर्श माना गया है, और नागरी अक्षरों में उस ध्वनि का निकटतम रूप व्यक्त करने का प्रयास किया गया है। यदि किसी अंग्रेजी शब्द के हिन्दी स्पेलिंग में संदेह हो तो इस कोष के उच्चारण की दृष्टि से स्पेलिंगों का स्थिरीकरण कर लेना चाहिए। यौगिकों के सूत्र और प्रतिक्रियाओं के समीकरण अंग्रेजी लिपि में व्यक्त किये गये हैं। सम्भवत: हमें कालान्तर में इस नीति का परित्याग कर देना पड़े, पर इस अंतरिम काल में इसका अवलम्बन ही श्रेयस्कर है। आशा है कि विद्यार्थी और शिक्षक वर्ग इस ग्रन्थ से उचित सहायता प्राप्त कर सकेंगे और हिन्दी माध्यम द्वारा विश्वविद्यालयों की उच्चतम शिक्षा का जो देश-व्यापी प्रयास है, उसमें सब का हमें सहयोग प्राप्त होगा।

इस ग्रन्थ के प्रत्येक अध्याय के अन्त में परीक्षाओं के उपयोग के प्रश्न भी दे दिये गये हैं। यथाशक्य आवश्यक चित्र भी दिये हैं, जिनमें से अनेक चित्रों के तैयार करने में मुझे अपने अनुज श्री [illegible]प्रकाश, एम० एस-सी०, से विशेष सहायता मिली है। आगे के संस्करणों में अनुभव के आधार पर सुधार भी किये जा सकेंगे। हिन्दी-भाषी प्रान्तों में सबसे अधिक विश्वविद्यालय हैं। प्रयाग, काशी, लखनऊ, अलीगढ़, आगरा, पटना, दिल्ली, उत्कल, बम्बई, सागर और राजपूताना के विश्वविद्यालय हिन्दी माध्यम द्वारा शिक्षण कार्य्य करने के लिए उत्सुक हैं, केवल उचित साहित्य का अभाव प्रगति में बाधक है। यह ग्रन्थ इस अभाव की पूर्ति का एक क्षुद्र प्रयास है।

सत्यप्रकाश

इस उपक्रम से यह स्पष्ट है कि बाह्यतम कक्ष पर तो s^2 स्थिति है, पर इस कक्ष से ठीक पहले के कक्ष पर s^2 p^6 d^{10} की स्थिति है। बाह्यतम कक्ष की स्थिति s^2 यह बताती है कि इन तत्त्वों की संयोज्यता २ है। वस्तुतः जस्ता, कैडमियम और पारा (-इक) द्वि-संयोज्य ही हैं। पारे के कुछ यौगिकों में संयोज्यता १ भी है। उस समय इसका उपक्रम इस प्रकार का माना जाता है—

१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2, ४ p^6. ४ d^{10}. ४ f^{14}. ५ s^2. ५ p^6. ५ d^{10}. ५ f. ६s

इस उपक्रम के आधार पर ही हम यह अच्छी तरह समझ सकते हैं कि इस उपसमूह के तत्त्व कैलसियम, स्ट्रौंशियम, और बेरियम से कुछ बातों में समान होते हुए भी अन्य बातों में भिन्न क्यों हैं।

कैलसियम और यशद समूह—दोनों समूहों की तुलना निम्न प्रकार की जा सकती है—

कैलसियम समूह Ca, Sr, Ba	यशद समूह Zn, Cd, Hg
समानतायें—	
१. संयोज्यता दो है।	संयोज्यता मरक्यूरस को छोड़ कर शेष यौगिकों में दो है।
२. कार्बोनेट अविलेय हैं।	कार्बोनेट अविलेय हैं।
३. कैलसियम क्लोराइड जलग्राही है।	ज़िंक क्लोराइड जलग्राही है।
४. फॉसफेट अविलेय हैं।	फॉसफेट अविलेय हैं।
५. परौक्साइड देते हैं।	परौक्साइड देते हैं, पर कम स्थायी।
भिन्नतायें	
१. अधिक प्रबल विद्युत् धनात्मक हैं।	विद्युत् धनात्मकता कम है।
२. अधिक क्रियाशील हैं, पानी और वायु के प्रति।	पानी और वायु के प्रति स्नेह कम है।
३. सलफेट अधिकतर अविलेय है।	सलफेट विलेय है।
४. सलफाइड अम्लों या क्षारों में विलेय हैं।	यशद सलफाइड अमोनिया में अविलेय और शेष दो के अम्लों में अविलेय हैं।
५. संकीर्ण यौगिक नहीं बनाते।	संकीर्ण यौगिक बहुत बनाते हैं।
६. हलकी और मृदु धातुयें हैं। धातुयें कठिनता से प्राप्त होती हैं। बेरियम और रेडियम तो बहुत कठिनता से।	भारी और कठोर धातुयें हैं। धातुयें आसानी से बनायी जा सकती हैं, और स्थायी हैं।

यशद (जस्ता) और कैडमियम—ये दोनों तत्त्व एक ही उपसमूह के हैं, और दोनों में बड़ी समानता है। ज़िंक ब्लेंड, ZnS, में दोनों ही तत्त्वों के सलफाइड पाये जाते हैं, यद्यपि अधिकांश इसमें यशद का ही होता है। ये दोनों धातुयें वाष्पशील हैं, और इसी लिये जब जारित खनिज को कोयले के साथ अपचित करते हैं, तो इन दोनों में से कैडमियम पहले उड़ता है क्योंकि यह यशद से अधिक वाष्पशील है, और फिर यशद।

ये दोनों धातुयें कई रूपों में पायी जाती हैं। मामूली यशद भंजनशील और मणिभीय है, पर यह १००°-१५०° के बीच में नरम पड़ जाता है, और तब यह पीट कर पत्र बनाया जा सकता है। कैडमियम साधारणतया नरम है, पर ८०° के निकट भंजनशील हो जाता है। कैडमियम के इन दो रूपों का संक्रमण-तापक्रम (transition temperature) ६४·६° है।

यशद और कैडमियम दोनों हवा में जलकर ऑक्साइड देते हैं। नम हवा में धीरे-धीरे ऑक्साइड बनाते हैं। पर गरम करने पर भी पानी का विभाजन नहीं करते (इस बात में मेगनीशियम से भिन्न हैं)। सभी हलके अम्लों से प्रतिक्रिया करते हैं; और नाइट्रिक ऐसिड को छोड़ कर सभी ऐसिडों से हाइड्रोजन देते हैं। जस्ता तो क्षारों से प्रतिक्रिया करके ज़िंकेट (zincate) देता है, पर कैडमियम क्षारों के साथ इस प्रकार का कोई यौगिक नहीं देता। इससे स्पष्ट है कि यशद की अपेक्षा कैडमियम अधिक भस्मजनक है।

कैडमियम और यशद दोनों के हाइड्रौक्साइड अमोनिया में विलेय हैं, और घुलने पर निम्न संकीर्ण यौगिक बनते हैं—

$$Zn(NH_3)_4(OH)_2 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{++} + 2OH^-$$

$$Cd(NH_3)_4(OH)_2 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{++} + 2OH^-$$

यशद सलफाइड और कैडमियम सलफाइड दोनों का उपयोग प्रयोग-रसायन में किया जाता है। कैडमियम सलफाइड क्षार और अम्लों के हलके विलयन में तो अविलेय है, पर तीव्र सान्द्र अम्लों में घुल जाता है। यशद सलफाइड हलके अथवा सान्द्र सभी अम्लों में विलेय पर अमोनिया क्षार में अविलेय है।

यशद और कैडमियम दोनों ही परौक्साइड, ZnO_2, CdO_2, बनाते हैं। ये परौक्साइड हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से बनते हैं। पर यह स्मरण रखना चाहिये कि ये परौक्साइड कैलसियम समूह के परौक्साइडों से कम स्थायी हैं।

यशद (ज़िंक) हैलाइड और कैडमियम हैलाइड में भी समानता है, दोनों एक ही प्रकार बनाये जा सकते हैं—धातु और हैलोजन के योग से, या ऐसिडों और ऑक्साइड अथवा कार्बोनेटों की प्रतिक्रिया से। ये हैलाइड सापेक्षतः कम तापक्रमों पर ही गल जाते हैं, और बिना विभाजन की आशंका के उबाले भी जा सकते हैं। दोनों क्लोराइड क्षार तत्त्वों के क्लोराइडों के साथ द्विगुण लवण भी बनाते हैं—$ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, और $CdCl_2 \cdot 2NH_4Cl$· ये दोनों क्लोराइड अमोनिया से युक्त हो जाते हैं—$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ और $CdCl_2 . 2NH_3$· हाइड्रौक्सिलेमिन के योग से निम्न द्विगुण यौगिक बनते हैं—$ZnCl_2 . 2NH_2OH$ और $CdCl_2 \cdot 2NH_2OH$।

यशद (ज़िंक) सलफेट और कैडमियम सलफेट के हाइड्रेटों में थोड़ासा अन्तर है। साधारणतया यशद सलफेट के मणिभ $ZnSO_4 . 7H_2O$ हैं, पर कैडमियम सलफेट के रवे $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ अथवा $CdSO_4 . 7H_2O$ हैं। पर नीचे के तापक्रमों पर $CdSO_4 \cdot 7H_2O$ हाइड्रेट भी पाया गया है। दोनों सलफेट इस प्रकार के द्विगुण लवण भी बनाते हैं—

$$रा\ SO_4 \cdot र_2\ SO_4 \cdot 6H_2O$$

इनमें रा = Zn, या Cd, और र = K, NH_4, Pb, Cs, Tl आदि।

यशद और कैडमियम के द्विगुण सलफेट सम-रूपी (isomorphous) हैं। दोनों के सलफेट अमोनिया के साथ $ZnSO_4 \cdot 5NH_3$ और $CdSO_4 . 5NH_3$ यौगिक देते हैं।

ताँबे और यशद की तुलना—यह कहा जा चुका है कि ताँबे के बाद ही आवर्त्त संविभाग में यशद (जस्ता) है। दोनों की तुलना निम्न प्रकार है—

ताँबा	यशद
१. उपयोगी धातु है।	उपयोगी धातु है।
२. मिश्रधातु बनती है।	परस्पर मिश्रधातु बनाते हैं।
३. ताँबा अधिक घनवर्धनीय है।	भंजनशील है, पर १००°-१५०° पर घनवर्धनीय है।
४. कम विद्युत् धनात्मक है।	अधिक विद्युत् धनात्मक है।
५. इक यौगिक अधिक स्थायी है। –अस यौगिक भी देता है।	–अस यौगिक नहीं होते।
६. सलफ़ाइड अम्ल में नहीं घुलता।	सलफ़ाइड अम्ल में विलेय है।
७. सलफेट $CuSO_4 \cdot 5H_2O$।	सलफेट $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$। फेरस सलफेटके समान है।
८. अमोनिया के साथ संकीर्ण यौगिक।	अमोनिया के साथ संकीर्ण यौगिक।
९. द्विगुण लवण नहीं देता (क्षारीय सलफेटों के साथ)।	द्विगुण लवण देता है।
१०. क्षारों के साथ विलेय हाइड्रस ऑक्साइड।	क्षारों के आधिक्य से ज़िंकेट देता है।

ताम्र समूह और यशद समूह—यशद (ज़िंक) समूह की स्थिति ताम्र समूह और गैलियम समूह के बीच की है—

पहला समूह		दूसरा समूह		तीसरा समूह	
Cu	२९	Zn	३०	Ga	३१
Ag	४७	Cd	४८	In	४९
Au	७९	Hg	८०	Tl	८१

ताम्रसमूह के तत्वों की संयोज्यतायें कई हैं। क्यूप्रस-क्यूप्रिक में १ और २ और औरस और औरिक में १ और ३, चाँदी की १ है। पर यशद समूह के तत्वों की संयोज्यतायें विशेष रूप से दो हैं—कैडमस यौगिक जैसे $Cd_2(OH)_2$ कम पाये जाते हैं। मरक्यूरस यौगिक अवश्य स्थायी हैं जिनमें पारे की संयोज्यता १ है।

पहले समूह के ये तत्त्व राजसी धातु हैं, पर यशद समूह के तत्त्व साधारण श्रेणी के धातु हैं, यद्यपि पारे में जस्ता और कैडमियम की अपेक्षा अधिक स्थायित्व है। वस्तुतः जो संबंध सोने और ताँबे का है वही पारे और जस्ते का।

ताँबे और जस्ते दोनों समूह के तत्त्व संकीर्ण यौगिक बनाते हैं। दोनों समूह के अन्य यौगिकों में भी समानतायें हैं।

जस्ता, यशद् या ज़िंक Zn
[Zinc]

यशद हमारे देश की एक चिरपरिचित धातु है। पीतल बनाने में इसका उपयोग बहुत पुराने समय से चला आ रहा है। इसका देशी नाम जस्ता भी है। जस्ते का इतना अधिक प्रचार होते हुये भी हमारे देश में इसकी खानें बहुत ही कम हैं। अधिकतर जस्ते के अयस्क (ore) बर्मा से आते हैं। बर्मा में जस्ता, चाँदी और सीसे की मिश्रित खानें हैं। "ज़िंक कन्सेण्ट्रेट" अर्थात् ऐसा खनिज जिसमें जस्ते की सान्द्रता बढ़ा दी गयी हो सन् १९३२ में ४४४८४ टन बर्मा से मिलीं।

यशद के मुख्य अयस्क ये हैं—(१) ज़िंक ब्लेण्ड (Zinc blende), ZnS, यह सलफाइड है। (२) कैलेमाइन (Calamine), $ZnCO_3$, यह कार्बोनेट है। (३) फ्रैंक्लिनाइट (Franklinite), यह लोहे, जस्ते और मैंगेनीज़ का मिश्रित ऑक्साइड है। (४) ज़िंकाइट (Zincite), ZnO, यह ऑक्साइड है।

यदि ज़िंक ब्लेंड अयस्क का उपयोग करना हो तो पहले इसका जारण करते हैं, और फिर बन्द मूषा में कोयले के साथ गरम करते हैं।

$$ZnO + C = Zn + CO$$

धातुकर्म—आजकल यशद के अयस्क से धातु प्राप्त करने की दो विधियाँ हैं। एक तो बेलजियन विधि और दूसरी सिलीसियन विधि। धातु प्राप्त करने की विधियों के निम्न अंग मुख्य हैं—

(क) सबसे पहले अयस्क का मूलशोधन करते हैं। ऐसा करने से शिलाओं के अनावश्यक टुकड़े अलग हो जाते हैं।

(ख) अयस्क को फिर पीसते हैं। पुनः उत्प्लावन विधि (flotation process) द्वारा (विशेषतया यदि अयस्क ज़िंक ब्लेण्ड हो) इसका सान्द्रीकरण करते हैं।

(ग) इसके बाद अयस्क का जारण करते हैं—सलफाइड से पहले सलफेट बनता है—

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

यह सलफेट तप्त होने पर यशद ऑक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$2ZnSO_4 = 2ZnO + 2SO_2 + O_2$$

यशद का ऑक्साइड बनना आवश्यक है क्योंकि यशद सलफाइड का अपचयन नहीं किया जा सकता।

यदि कलेमाइन अयस्क लिया है तो जारण न करके निस्तापन करते हैं। ऐसा करने से कार्बोनेट का ऑक्साइड बन जाता है—

$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$$

(घ) यशद के ऑक्साइड में फिर कार्बन मिलाते हैं (एन्थ्रेसाइट या कोक-रज इत्यादि), और फिर भभकों में गरम करते हैं।

$$ZnO + C = ZnO + CO$$

यदि अयस्क में कैडमियम मिला हो, तो यह भी धातु में साथ-साथ परिणत हो जाता है।

(ङ) गरम करके तपाने पर पहले तो उड़ कर कैडमियम धातु आती है, और बाद को जस्ता। ठंढा करके यह धातु जमा कर ली जाती है।

बेलजियन विधि—इस विधि में अग्निजित् दुर्द्राव्य मिट्टी के बने गोल या अंडेनुमा भभके काम में आते हैं जो एक सिरे पर बन्द और दूसरे पर खुले रहते हैं (चित्र ...)। गरम करने के लिये या तो कोयले की या गैस की भट्टियाँ काम आती हैं। प्रत्येक भभके में ४० पौंड मिश्रण भरा जाता है (२ भाग अयस्क और १ भाग कोयला)। तापक्रम बढ़ाते हैं। जो कार्बन एकौक्साइड

चित्र ६९—बेलजियन भट्टी

अपचयन द्वारा उत्पन्न होता है, जलने पर नीली ज्वाला देता है, जिसे देख कर पता लगता रहता है कि अयस्क की क्या स्थिति है। थोड़ी देर बाद जब भूरी वाष्पें निकलने लगें तो समझना चाहिये कि कैडमियम (जो अयस्क में बहुधा जस्ते के साथ मिला रहता है) उड़ कर आ रहा है। थोड़ी देर बाद जस्ता भी उड़ कर आने लगता है, इसे लोहे के विद्रावकों (condenser) में ठंढा कर लेते हैं। भभके की सूँड की दीवारों पर जो जस्ता जम जाता है, उसे खरौंच लेते हैं। भट्टे में फिर और अयस्क और कोयले का मिश्रण डाल देते हैं। इस प्रकार बिना ठंढा किये ही भट्टे लगातार बहुत समय तक चल सकते हैं।

सिलीसियन विधि—इस विधि में क्षेपण भट्टी का प्रयोग किया जाता

चित्र ७०—सिलीसियन भट्टी

है। इस भट्टी के फर्श पर D आकार के अनेक भभके एक कतार में धरे होते हैं। इनमें कोयला और जारित अयस्क का मिश्रण भरा होता है, इस भट्टे में भी अपचयन उसी भाँति होता है जैसे बेलजियन विधि में। मिट्टी के नलों में होकर धातुओं की वाष्पें बाहर आती हैं, और विशेष बने हुये विद्रावकों में उन्हें ठंढा कर लिया जाता है।

विद्युत् विच्छेदन द्वारा—जिन स्थलों पर बिजली सस्ती पड़ती है, वहाँ जस्ता विद्युत् विच्छेदन द्वारा तैयार किया जा सकता है। सलफाइड अयस्क का सावधानी पूर्वक जारण करते हैं, जिससे यह यशद सलफेट बन जाय।

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

इसे फिर पानी के साथ खलभलाते हैं, जिससे सलफेट पानी में घुल जाय। इस विलयन में से लोहे, कैडमियम, सीसा और ताँबे की अशुद्धियाँ उसी प्रकार अलग कर देते हैं, जैसे कि प्रयोग-रसायन के गुणात्मक परीक्षण में। अब इस यशद सलफेट का विद्युत् विच्छेदन किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त जस्ता अन्य विधियों द्वारा प्राप्त धातु की अपेक्षा अधिक शुद्ध होता है।

धातु के गुण— यह नीलक श्वेत धातु है, जो हवा में पड़ी रहने पर धूसर वर्ण की हो जाती है। अपनी ढली अवस्था में यह अत्यन्त रवेदार प्रतीत होती है, और भुरभुरी भंजनशील है। यह १००°-१५०° के बीच में नरम पड़ जाती है, और फिर ३००° के ऊपर ऐसी भुरभुरी हो जाती है, कि ठोंकने पर बिलकुल चूरा बन जाती है। १००°-१५०° के बीच में ही इसके तार खींचे जा सकते हैं। इस तापक्रम पर इसकी चादरें भी ढाली जा सकती हैं, और ये चादरें ठंडी पड़ने पर भी अपनी दृढ़ता क़ायम रखती हैं। इन चादरों से छतें पाटी जा सकती हैं।

जस्ते का द्रवणांक ४२०° और क्वथनांक ६३०° है। मामूली बर्नर के तापक्रम पर यह काफ़ी वाष्पशील है। इसका घनत्व घटता बढ़ता रहता है, यह धातु के इतिहास पर निर्भर है। आनुमानिक घनत्व ७·० है। यह गरमी और ताप की अच्छी चालक है

१०००° से ऊपर गरम किये जाने पर जस्ता हवा में जल उठता है। इस प्रकार जस्ते के ऑक्साइड का धुआँ बनता है। जस्ता का ऑक्साइड रूई की गठन का भी बनाया जा सकता है जिसे पहले पोम्फोलिक्स (दार्शनिकों की रूई) कहते थे।

जस्ता क्लोरीन से प्रतिकृत होकर यशद क्लोराइड, $ZnCl_2$, और गन्धक से प्रतिकृत होकर यशद-सलफ़ाइड, ZnS, देता है।

यदि सर्वथा शुद्ध जस्ता लिया जाय, तो गरम पानी पर इसकी प्रतिक्रिया

नहीं होती। पर बाज़ारू अशुद्ध जस्ता उबलते पानी को धीरे धीरे विभाजित करता है। ठंढे पानी का जस्ते पर कोई असर नहीं होता, जस्ता रक्त तप्त होने पर भाप का विभाजन निम्न प्रकार करता है—

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

हवा में रक्खा-रक्खा जस्ता कुछ धूसर वर्ण का हो जाता है क्योंकि इसके पृष्ठ पर ऑक्साइड की हलकी तह जम जाती है। यह तह शेष जस्ते की रक्षा करती है।

बाजारू जस्ते पर हलके अम्लों की अच्छी प्रतिक्रिया होती है, और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$
$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$

पर अति शुद्ध जस्ते पर ऐसिडों का प्रभाव बहुत धीरे धीरे होता है। ऐसा कहा जाता है कि हाइड्रोजन की एक पतली तह धातु पर जमा हो जाती है, और फिर उसके संरक्षण से धातु ऐसिड की प्रतिक्रिया से बच जाती है। अशुद्ध जस्ते में जो अशुद्धियाँ होती हैं, वे बहुधा उन धातुओं की होती हैं जो जस्ते की अपेक्षा विद्युत् ऋणात्मक हैं। जैसे विद्युत् घट में ताम्र प्लेट पर हाइड्रोजन निकलता है, उसी प्रकार इन अशुद्धियों द्वारा प्रदत्त केन्द्रों पर हाइड्रोजन निकलने लगता है।

उपचायक अर्थात् ऑक्सीकारक पदार्थों की विद्यमानता में शुद्ध जस्ता भी ऐसिडों में घुल जाता है। इससे भी उस धारणा की पुष्टि होती है, क्योंकि ये उपचायक पदार्थ धातु के पृष्ठ के हाइड्रोजन-स्तर का उपचयन कर देते हैं।

नाइट्रिक ऐसिड के साथ जस्ता कई पदार्थ देता है। यशद नाइट्रेट तो बनता ही है, पर यदि ऐसिड सान्द्र हुआ तो नाइट्रोजन परौक्साइड गैस निकलती है, यदि कुछ हलका हुआ तो नाइट्रिक ऑक्साइड गैस निकलेगी। यदि नाइट्रिक ऐसिड का अधिक हलका विलयन लिया जाय तो कोई गैस नहीं निकलती, और अमोनियम नाइट्रेट बनता है—

$$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$$
$$3Zn + 8HNO_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$
$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + 3H_2O + NH_4NO_3$$

हलके गन्धक के तेजाब और जस्ते के योग से तो हाइड्रोजन बनता है, पर गरम तीव्र ऐसिड से हाइड्रोजन सलफाइड, गन्धक और गन्धक द्वि ऑक्साइड तीनों स्थिति के अनुसार बन सकते हैं।

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$
$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2O + H_2S$$
$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 4H_2O + S$$
$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

जस्ता और हलके ऐसिड के संयोग से जो नवजात हाइड्रोजन निकलता है उससे अपचयन का काम लिया जा सकता है। यह नाइट्रेट को नाइट्राइट में, क्लोरेट को क्लोराइड में और फेरिक लवण को फेरस में परिणत कर सकता है।

$$\left.\begin{array}{l} Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H \\ 2H + FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2HCl \end{array}\right\}$$

जस्ते द्वारा लोहे का गेलवेनीकरण (कलई करना)—जस्ते का विशेष उपयोग लोहे के पदार्थों पर कलई करना है। लोहे के बर्तनों पर जस्ते की यदि कलई चढ़ जाय, तो लोहा जंग खाने से बचा रहेगा। यही नहीं, यदि किसी थोड़े से स्थल पर कलई उखड़ भी जाय, तो उस स्थल के लोहे पर भी जंग नहीं लगता। बात यह है कि जस्ते और लोहे दोनों के योग से गैलवेनिक सैल बनती है। इसमें जस्ता अधिक विद्युत् धनात्मक है, अतः यही अकेला घुलेगा। इस प्रकार जब तक सब जस्ते की कलई न उखड़ जाय, लोहा जंग खाने से बचा रहेगा।

जिस बर्तन पर कलई चढ़ानी हो उस पर पहले खटाई चढ़ाते हैं। इस विधि को **पिकलिंग** (pickling) कहते हैं। यह हलके नमक के तेजाब से की जाती है। ऐसा करने से लोहे पर का जंग का परत उचड़ जाता है। अब बर्तन को अच्छी तरह धो डालते हैं। जस्ते को अलग गलाते हैं; गले हुए द्रव के ऊपर नौसादर (NH_4Cl) छोड़ देते हैं जो द्रावक (flux) का काम करता है। अब बर्तन को गले हुये जस्ते में डुबो कर निकाल लेते हैं। ऐसा होने पर लोहे पर जस्ता चढ़ जाता है। तारों पर भी जस्ते की कलई इसी प्रकार चढ़ायी जा सकती है।

परमाणुभार—डूलोन और पेटी के नियम के अनुसार, और यशद

क्लोराइड, यशद ऐथिल आदि के वाष्प घनत्व के आधार पर जस्ते का परमाणुभार ६३ के लगभग निकलता है। जस्ते की नियत मात्रा चाँदी के लवण के विलयन में से कितनी चाँदी पृथक् करती है [$Zn + 2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + Zn(NO_3)_2$] इस प्रकार इसका रासायनिक तुल्यांक निकाला जा सकता है। इन प्रयोगों से जस्ते का परमाणुभार ६५·३८ निकलता है।

यशद ऑक्साइड (ज़िंक ऑक्साइड)—पुराने रोमन समय में जिस **कैडमिया** का उपयोग होता था, वह वस्तुतः अशुद्ध यशद ऑक्साइड ही था। जिंकाइट खनिज भी ऑक्साइड है। यह सामान्य विधियों से बनाया जा सकता है अर्थात् जस्ते को ऑक्सीजन में जला कर, या यशद कार्बोनेट को गरम करके—

$$ZnCO_3 = ZnO + CO$$

यह रक्तताप पर कार्बन द्वारा अपचित होकर धातु देता है जैसा कि पहले कहा जा चुका है।

यह ऑक्साइड पानी में लगभग अविलेय है (१:२३६,०००)। पर यह क्षार और अम्ल दोनों में घुलता है—

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$
$$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

क्षार के साथ विलेय ज़िंकेट, Na_2ZnO_2, देता है।

इस ऑक्साइड का उपयोग सफ़ेद पेंटों में (ज़िंक ह्वाइट) और दवाखानों में (ज़िंक ऑइंटमेंट) होता है। पोर्सिलेन के निर्माण में भी इसका प्रयोग होता है।

यशद परौक्साइड (ज़िंक परौक्साइड), ZnO_2—यशद ऑक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से यह बनता है—

$$ZnO + H_2O_2 = ZnO_2 + H_2O$$

यह पीतक-श्वेत पदार्थ है। अम्लों के योग से हाइड्रोजन परौक्साइड देता है अतः इसका उपयोग कीटाणुनाश के लिये औषधालयों में होता है—

$$ZnO_2 + 2HCl = H_2O_2 + ZnCl_2$$

यशद हाइड्रौक्साइड, $Zn(OH)_2$—यह जस्ते के विलेय लवणों और क्षारीय विलयनों के योग से बनता है।

$$ZnCl_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + 2HCl$$

यह अवक्षेप अम्लों में भी घुलता है, और कास्टिक क्षारों के आधिक्य में भी—

$$Zn\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2NaOH = Zn\begin{matrix} \diagup ONa \\ \diagdown ONa \end{matrix} + 2H_2O$$

इस प्रकार विलेय सोडियम ज़िंकेट, Na_2ZnO_2, बना।

ये ज़िंकेट पानी के प्रभाव से शीघ्र उदविच्छेदित होते हैं। इस प्रकार यदि पानी मिला कर इन्हें उबाला जाय तो यशद हाइड्रौक्साइड का सफेद अवक्षेप आ जायगा—

$$Na_2ZnO_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2NaOH$$

यशद हाइड्रौक्साइड और अमोनिया के योग से अमोनियम ज़िंकेट नहीं बनता, बल्कि यशद और अमोनियम का संकीर्ण आयन, $Zn(NH_3)_4^{++}$ बनता है। यह आयन क्यूप्रामोनियम आयन, $Cu(NH_3)_4^{++}$, से समान है।

यशद आयन के सामान्य गुण—जस्ते के लवणों के विलयन निम्न प्रकार आयन देते हैं—

$$ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2Cl^-$$

इन विलयनों में द्विसंयोज्य ज़िंक आयन (यशद आयन) होती है। इन लवणों के शिथिल विलयनों में यदि बिजली प्रवाहित की जाय तो विद्युत् विच्छेदन से जस्ता मिलेगा।

$$Cl_2 \leftarrow 2Cl^- \leftarrow ZnCl_2 \rightarrow Zn^{++} \rightarrow Zn$$

यशद लवणों के विलयन में क्षारों के विलयन छोड़ने पर यशद हाइड्रौक्साइड का सफ़ेद अवक्षेप आवेगा—

$$Zn^{++} + 2OH^- = Zn(OH)_2 \downarrow$$

यह अवक्षेप क्षारों के आधिक्य पर घुल कर ज़िंकेट बनता है—

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons H_2ZnO_2 \rightleftharpoons 2H^+ + ZnO_2^{--}$$

$$2H^+ + ZnO_2^{--} + 2Na^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + Na_2ZnO_2$$
$$\rightleftharpoons 2H_2O + 2Na^+ + ZnO_2^{--}$$

यशद लवणों के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यशद सलफाइड का श्वेत अवक्षेप आता है। यह अवक्षेप अम्लों में विलेय पर क्षारीय विलयनों में (जैसे अमोनिया-विलयन में) अविलेय है—

$$Zn^{++} + S^{--} = ZnS \downarrow$$

सोडियम कार्बोनेट के विलयन के साथ भास्मिक यशद कार्बोनेट का अवक्षेप आता है—

$$2Zn^{++} + 2CO_3^{--} = ZnO.ZnCO_3 \downarrow + CO_2$$

यशद सिलकेट, Zn_2SiO_4–यह विल्लेमाइट (willemite) अयस्क में पाया जाता है। यह पदार्थ इसलिये महत्व का है कि यह रेडियम धर्मी रश्मियों और रौंजन रश्मियों के संसर्ग से प्रबल प्रतिदीप्ति (fluorescence) देता है। अतः यह प्रतिदीपक परदों के बनाने में काम आता है।

यशद नाइट्रेट, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$—यह जस्ता और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनाया जा सकता है, अथवा यशद ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड से। यह बहुत विलेय है। इसमें पानी के ६ अणु होते हैं (कैलसियम और स्ट्रौंशियम नाइट्रेटों में ४)।

यशद सलफाइड, ZnS—यह प्रकृति में ज़िंक ब्लेंड के रूप में पाया जाता है। यह हाइड्रोजन सलफाइड और यशद लवणों के क्षारीय विलयन से (अथवा ज़िंकेटों से) बनाया जा सकता है—

$$Na_2ZnO_2 + 2H_2S = Na_2S + ZnS \downarrow + 2H_2O$$

इसका उपयोग सफ़ेद वर्णकों (paints) में किया जाता है।

विस्फुरक ज़िंक सलफाइड—शुद्ध यशद सलफाइड विस्फुरक नहीं है, पर इसमें यदि ताँबे, चाँदी, बिसमथ, मैंगनीज़ आदि के लवणों के सूक्ष्म कण मिले हों तो यह प्रबल विस्फुरण प्रगट करता है। २० ग्राम शुद्ध ज़िंक अमोनियम सलफेट ४०० c.c. पानी में घोलो। विलयन में ५ ग्राम सोडियम क्लोराइड और ०·२–०·५ ग्राम मैंगनीज़ क्लोराइड भी छोड़ दो। अब हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करो। ज़िंक सलफाइड का जो अवक्षेप आवे उसे छान डालो, और बिना धोये सुखा लो। सूखे हुये पदार्थ को हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह में गरम करो। इस विधि से प्रबल विस्फुरण देने वाला ज़िंक सलफाइड बन जायगा। यह साधारण प्रकाश ही नहीं बल्कि रौंजन रश्मियों

और रेडियम की ऐलफा रश्मियों से भी विस्फुरण देता है। यह ०·००००००१ प्रतिशत रेडियम लवण से मिश्रित होने पर बराबर चमकता रहता है, और रात में चमकने वाली घड़ियों पर लगाया जाता है।

यशद हाइड्रोसलफाइट, ZnS_2O_4—सलफ्यूरस ऐसिड के विलयन पर जस्ते की प्रतिक्रिया से बनाया जाता है—

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

यह हाइड्रोसलफाइट प्रबल अवचायक है, और रंगों के उड़ाने में काम आता है।

यशद सलफेट, सफेद तूतिया या सफेद कसीस, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$—जैसे तूतिया, और हराकसीस होता है, उसी प्रकार इसे भी समझना चाहिये। यह हलके गन्धक के तेजाब और जस्ते से बनाया जाता है।

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

इसके कई हाइड्रेट होते हैं, जिनमें सप्त हाइड्रेट अधिक प्रसिद्ध है। यह पानी में अच्छी तरह विलेय है, १०° पर १०० ग्राम पानी में १३८ ग्राम। यह वमनकारक के रूप में दवाओं में और "ज़िंक लोशन" नाम से त्वचा के रोगों में काम आता है। यशद सलफेट अन्य लवणों के साथ द्विगुण लवण भी बनाता है। जैसे यशद सलफेट और अमोनियम सलफेट साथ-साथ मणिभीकरण करने पर यशद अमोनियम सलफेट, $ZnSO_4, (NH_4)_2SO_4, 6H_2O$ (जैसे फेरस अमोनियम सलफेट)।

यशद क्लोराइड (ज़िंक क्लोराइड), $ZnCl_2$—यह जस्ता और नमक के तेजाब के योग से बनता है—

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$

यह इतना अधिक विलेय है कि आसानी से मणिभ नहीं देता। मणिभ प्राप्त करने हों तो मणिभ को तब तक सुखाओ जब तक तापक्रम २३०°-२८०° न हो जाय। इस तापक्रम तक गरम करके यदि द्रव को वायु-रुद्ध (air tight) पीपों में भरा जाय तो ठंढा होकर यह ठोस हो जायगा।

इस प्रकार प्राप्त यशद क्लोराइड वस्तुतः ऑक्सिक्लोराइड, $ZnO.ZnCl_2$, है। यदि शुद्ध निर्जल यशद क्लोराइड बनाना हो तो यशद अमोनियम क्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस के प्रवाह में गरम करना चाहिये।

यशद् क्लोराइड श्वेत जलग्राही पदार्थ है। १०० ग्राम पानी में, १०° पर ३३० ग्राम घुलता है, और ऊँचे तापक्रम पर तो चाहे जितना घोल डालो, कोई सीमा ही नहीं। यह विषैला है। ओषधियों में भी इसका उपयोग होता है। गलाया हुआ (fused) यशद क्लोराइड कार्बनिक संश्लेषणों में काम आता है क्योंकि पानी का यह अच्छा शोषक है।

इसके सान्द्र विलयन सेल्यूलोज़ को घोल लेते हैं, अतः ये विलयन छन्ना काग़ज़ में नहीं छाने जा सकते।

यशद् सायनाइड, $Zn(CN)_2$—यह यशद ऐसीटेट और हाइड्रोसायनिक ऐसिड के योग से बनाया जाता है।

$$Zn(CH_3COO)_2 + 2HCN = Zn(CN)_2 + 2CH_3COOH$$

इसका ओषधियों में उपयोग है।

यशद लवणों के विलयन में पोटैसियम सायनाइड का विलयन छोड़ने पर निम्न संकीर्ण यौगिक बनता है—

$$4KCN + ZnSO_4 = K_2Zn\ (CN)_4 + K_2SO_4$$

यह विलेय है, और विलयनों में इसका विच्छेदन इस प्रकार होता है—

$$K_2\,Zn\ (CN)_4 \rightleftharpoons 2K^+ + Zn\ (CN)_4^{--}$$

यशद् एथिल या ज़िंक एथिल, $Zn\ (C_2H_5)_2$—यह जस्ता और एथिल आयोडाइड को गरम करके और फिर स्रावण से बनाया जाता है—

$$2Zn + 2C_2H_5I = Zn\ (C_2H_5)_2 + ZnI_2$$

अमोनिया और यशद एथिल के संसर्ग से ज़िंकेमाइड, $Zn\ (NH_2)_2$ बनता है—

$$Zn\ (C_2H_5)_2 + 2NH_3 = Zn\ (NH_2)_2 + 2C_2H_6$$

इसे रक्ततप्त करने पर यशद् नाइट्राइड, Zn_3N_2, बनता है—

$$3Zn\ (NH_2)_2 = Zn_3N_2 + 4NH_3$$

यह धूसर वर्ण का पदार्थ है, जो पानी के साथ उग्र प्रतिक्रिया देता है—

$$Zn_3N_2 + 3H_2O = 3ZnO + 2NH_3$$

यशद् के संकीर्ण अमोनियम यौगिक—ताँबे के समान यशद के भी संकीर्ण-अमोनियम यौगिक होते हैं, जैसे $Zn\ (NH_3)_4\ Cl_2 \cdot H_2O$, $Zn\ (NH_3)_4\ SO_4, H_2O$, अथवा $Zn\ (NH_3)_5\ SO_4$ इत्यादि। इन्हें ज़िंकामोनियम या यशदामोनियम यौगिक कहते हैं।

कैडमियम, Cd

[Cadmium]

सन् १८१७ में स्ट्रोमेयर (Stromeyer) ने यह देखा कि यशद कार्बोनेट (या ऑक्साइड) का एक पत्थर पीले रंग का है, यद्यपि इसमें लोहा बिलकुल नहीं है। ज़िंक (यशद) का एक पुराना नाम कैडमिया था। इस नाम पर ही, स्ट्रोमेयर ने इस पत्थर के नये तत्त्व का नाम कैडमियम रक्खा। सन् १८१८ में यशद ऑक्साइड का एक पत्थर इसलिये ओषधि-निरीक्षक विभाग ने ज़ब्त करा दिया कि उसके अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर पीला अवक्षेप मिला। लोगों की धारणा यह हुई कि यह अवक्षेप आर्सेनिक के कारण है जिसका सलफाइड पीला होता है। हरमैन (K. S. L. Hermann) ने यह दिखाया कि यह सलफाइड आर्सेनिक का नहीं, बल्कि एक नये तत्त्व का है जिसका नाम स्ट्रोमेयर ने कैडमियम दिया। स्ट्रोमेयर ने कैडमियम धातु भी तैयार की।

लगभग जस्ते के सभी अयस्कों या खनिजों में थोड़ा बहुत कैडमियम होता है। ग्रीनोकाइट (Greenockite) खनिज में कैडमियम सलफाइड, CdS, पाया जाता है। ज़िंक ब्लेंड में २-३ प्रतिशत और केलेमाइन में ३ प्रतिशत तक होता है।

जब जस्ते के अयस्कों से जस्ते का स्रवण किया जाता है, तो भाप में पहले कैडमियम आता है क्योंकि जस्ते की अपेक्षा कैडमियम अधिक वाष्पशील है। इसका क्वथनांक जस्ते के क्वथनांक से लगभग १४०° कम है। अतः ग्राहकों में जो जस्ते की धूल (यशद-रज) इकट्ठा होती है उसमें कैडमियम की सान्द्रता अधिक होती है। यह रज भूरे रंग की होती है क्योंकि इसमें CdO होता है। स्रावण के समय भापों का भूरापन देख कर भी पता चल जाता है कि अभी कैडमियम उड़ कर आ रहा है या नहीं।

इस रज (dust) को कोयले के साथ मिलाते हैं, और भभकों में गरम करते हैं। भभकों में लोहे की चादरों के लम्बे चोंगे लगे होते हैं। इनमें जो रज इकट्ठा होती है उसमें २० प्रतिशत तक कैडमियम होता है, जब कि मूल ऑक्साइड अयस्क में १-६ प्रतिशत ही। इस प्रकार प्राप्त रज को फिर लोहे या मिट्टी के छोटे भभकों में स्रावण करते हैं। इस प्रकार कई बार स्रवण करने पर शुद्ध कैडमियम प्राप्त हो जाता है।

धातु के गुण—कैडमियम श्वेत धातु है। यह काफी कठोर होती है। मामूली तापक्रम पर यह भंजनशील नहीं है। इसका द्रवणांक ३२१·७° है और क्वथनांक ७७८°।

कैडमियम हवा में आसानी से जलता है, और ऑक्साइड का भूरा धुआँ उठता है। यह अनेक प्रतिक्रियाओं में जस्ते के समान है, पर उसकी अपेक्षा कुछ कम क्रियाशील। यह अम्लों में घुल कर लवण बनाता है और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Cd + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2 \uparrow$$
$$Cd + 2HCl = CdCl_2 + H_2 \uparrow$$

यह कास्टिक सोडा में नहीं घुलता (जस्ते से इस प्रकार भिन्न है)।

कैडमियम अनेक प्रकार की मिश्रधातु बनाता है। थोड़े से कैडमियम से मिश्रित ताँबे का बिजली के कामों में बहुत उपयोग होता है। कैडमियम और पारे का संरस वेस्टन (Weston) की प्रामाणिक सेल में काम आता है। यह संरस दाँत की भराई में भी उपयोगी है।

कैडमियम दूसरे तत्त्वों के साथ गलनशील मिश्रधातु (alloy) देता है। वुड (Wood) की गलनशील धातु में, जिसका द्रवणांक ७१° है, ४ भाग बिस्मथ, २ भाग सीसा, १ भाग वंग और १ भाग कैडमियम है।

कैडमियम ८०° पर भुरभुरा और भंजनशील हो जाता है। ऐसा कहा जाता है कि यह दो रूपों में पाया जाता है और संक्रमण तापक्रम (transition) ६४·९° है।

परमाणु भार—इसका परमाणु भार जस्ते के समान ही निकाला गया है और ११२·४० माना जाता है।

कैडमियम ऑक्साइड, CdO—यह कैडमियम को हवा में जला कर, अथवा कैडमियम कार्बोनेट या नाइट्रेट या हाइड्रौक्साइड को गरम करके बनाया जाता है। यह भूरे रंग का है। यह अम्लों में घुलता है, पर कास्टिक सोडा में नहीं घुलता। यह अमोनिया में घुल कर कैडमियम अमोनियम संकीर्ण यौगिक बनाता है।

कैडमियम लवण के विलयन में कास्टिक सोडा छोड़ने पर **कैडमियम हाइड्रौक्साइड** का अवक्षेप आता है, जो अमोनिया के आधिक्य में विलेय है—

$$CdCl_2 + 2NaOH = Cd(OH)_2 + 2NaCl$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = Cd(NH_3)_4(OH)_2 + 4H_2O$$

कैडमियम कार्बोनेट, $CdCO_3$—कैडमियम हाइड्रौक्साइड हवा से कार्बन द्विऑक्साइड लेकर कार्बोनेट बन जाता है।

$$Cd(OH)_2 + CO_2 = CdCO_3 + H_2O$$

कैडमियम लवणों के विलयन में अमोनियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ने पर भी कैडमियम कार्बोनेट का अवक्षेप आता है। यदि इसी अवक्षेप पर इतना अमोनिया विलयन छोड़ा जाय कि अवक्षेप घुल भर जाय, और फिर जल-ऊष्मक पर विलयन को सुखाया जाय तो कार्बोनेट के छोटे-छोटे मणिभ मिलेंगे।

कैडमियम लवण और सोडियम कार्बोनेट के योग से जो अवक्षेप आता है उसकी गठन अनिश्चित है, यह संभवतः भास्मिक कार्बोनेट, $nCdO.CdCO_3$, होता है।

कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड को गरम करने पर भूरा ऑक्साइड मिलता है—

$$CdCO_3 = CdO + CO_2$$

कैडमियम आयन के सामान्य गुण—कैडमियम के विलेय लवण पानी में इस प्रकार कुछ आयन देते हैं—

$$CdCl_2 \rightleftharpoons Cd^{++} + 4Cl^-$$

पर फिर भी कैडमियम लवणों की विद्युत् चालकता बहुत कम है (जैसी मरक्यूरिक क्लोराइड की)। ऐसा मालूम होता है कि क्लोराइड आयन (Cl^-) और कैडमियम आयन (Cd^{++}) फिर अविच्छेदित कैडमियम क्लोराइड अणु से संयुक्त हो जाती हैं—

$$2Cl^- + CdCl_2 + Cd^{++} = Cd[CdCl_4]$$

इस प्रकार जो संकीर्ण अणु बना उस पर विद्युत् आवेश नहीं होता।

कैडमियम लवण अम्लों की हलकी सान्द्रता में हाइड्रोजन सलफाइड के साथ कैडमियम सलफाइड का पीला अवक्षेप देते हैं।

$$Cd^{++} + S^{--} = CdS \downarrow$$

यह अवक्षेप सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है। कैडमियम सलफाइड का विलेयता गुणनफल $[Cd^{++}][S^{--}] = ५ \times १०^{-२९}$ है। इस समूह के क्यूप्रिक सलफाइड का ८×१०^{-४५}, यशद सलफाइड का १×१०^{-२९} है। जब अम्लों की सान्द्रता १·५ नार्मल के लगभग होती है,

तो उसकी उपस्थिति में $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ हाइड्रोजन सलफाइड से सलफाइड आयन इतनी कम मिल पाती है, कि यशद सलफ़ाइड के समान ही कैडमियम सलफाइड का भी अवक्षेप नहीं आ पाता।

ताँबे और कैडमियम का पृथक्करण—दूसरे समूह में ताँबे और कैडमियम दोनों के सलफ़ाइड साथ साथ अवक्षिप्त होते हैं, और बिसमथ हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप के लिये जिस समय अमोनिया छोड़ते हैं, तो दोनों के हाइड्रौक्साइड संकीर्ण यौगिक बना कर विलयन में चले जाते हैं। ताँबे के यौगिक तो चटक नीले रंग के संकीर्ण यौगिक देते हैं, अतः उनकी पहिचान में तो कोई कठिनाई नहीं है। अब प्रश्न कैडमियम की पहिचान का है।

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = \underset{\text{नीरंग विलयन}}{Cd(NH_3)_4(OH)_2} + 4H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH = \underset{\text{नीला विलयन}}{Cu(NH_3)_4(OH)_2} + 4H_2O$$

अब यदि दोनों के मिश्रण में पोटैसियम सायनाइड का विलयन छोड़ा जाय, तो क्यूप्रामौनियम हाइड्रौक्साइड का नीला विलयन नीरंग हो जायगा—

$$Cu(NH_3)_4(OH)_2 + 2KCN + 4H_2O =$$
$$Cu(CN)_2 + 2KOH + 4NH_4OH$$
$$= Cu(CN) + CN + 2KOH + 4NH_4OH$$
$$CuCN + 3KCN = K_3Cu(CN)_4$$

इस विलयन में कॉपर आयन ऋण आयन का अंश बन गया है—

$$K_3Cu(CN)_4 \rightleftharpoons 3K^+ + Cu(CN)_4^{---}$$

इस संकीर्ण आयन का दूसरा विश्लेषणांक—

$$Cu(CN)_4^{---} \rightleftharpoons Cu^+ + 4CN^-$$

इतना कम है, कि विलयन में यदि हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करें तो कॉपर सलफाइड का काला अवक्षेप नहीं आवेगा।

केडमियम के साथ पोटैसियम सायनाइड निम्न द्विगुण यौगिक देता है—

$$Cd(OH)_2 + 4KCN = K_2Cd(CN)_4 + 2KOH$$

इसका दूसरा विश्लेषणांक काफ़ी ऊँचा है। अर्थात् इसके विलयन में इतनी काफ़ी कैडमियम आयन हैं, कि यह हाइड्रोजन सलफाइड से पीला अवक्षेप देता है—

$$K_2Cd(CN)_4 \rightleftharpoons 2K^+ + Cd(CN)_4^{--}$$
$$Cd(CN)_4^{--} \rightleftharpoons Cd^{++} + 4CN^-$$
$$Cd^{++} + S^{--} \text{ (} H_2S \text{ से) } \rightleftharpoons CdS \downarrow$$

इस प्रकार कॉपर और कैडमियम के अमोनियम विलयन में पोटैसियम सायनाइड तब तक डालो जब तक विलयन का नीला रंग दूर न हो जाय। अब यदि हाइड्रोजन सलफ़ाइड प्रवाहित करने पर पीला अवक्षेप आ जाय तो समझना चाहिये कि कैडमियम भी विद्यमान है।

कैडमियम सलफेट, $3CdSO_4 . 8H_2O$—यह सलफ्यूरिक ऐसिड और कैडमियम ऑक्साइड के योग से बनता है।

$$CdO + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2O$$

इसका **वेस्टन प्रामाणिक सेल** में उपयोग होता है। इसमें एक एलेक्ट्रोड कैडमियम संरस का और दूसरा पारे का होता है। विलयन कैडमियम सलफेट और मरक्यूरस सलफेट का मिश्रण है। १५–१८° पर इसका वोल्टन १.०१९ वोल्ट है। इस पर तापक्रम का प्रभाव लगभग नहीं के बराबर है।

कैडमियम क्लोराइड, $CdCl_2 . 5H_2O$—यह कैडमियम ऑक्साइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बनता है। जैसा कहा जा चुका है, इसकी विद्युत् चालकता कम है, क्योंकि कैडमियम आयन बहुत कम हैं।

$$2CdCl_2 \rightleftharpoons Cd[CdCl_4] \rightleftharpoons Cd^{++} + [CdCl_4]^{--}$$

कैडमियम आयोडाइड, CdI_2—यह कैडमियम और आयोडीन के योग से अथवा कैडमियम ऑक्साइड और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के योग से बनाया जा सकता है। यह पानी में अच्छी तरह विलेय है, पर आयन बहुत कम देता है। यह ऋण आयन का निम्न प्रकार अंश बन जाता है—

$$2CdI_2 \rightleftharpoons Cd[CdI_4] \rightleftharpoons Cd^{++} + [CdI_4]^{--}$$

इसीलिये यदि कैडमियम सलफ़ाइड के विलयन में पोटैसियम आयोडाइड का विलयन छोड़ें तो सब अवक्षेप घुल जायगा (कैडमियम का संकीर्ण आयोडाइड बनने के कारण कैडमियम आयन इतनी कम हो जायगी कि कैडमियम सलफाइड का विलेयता गुणनफल संतुष्ट न हो पावेगा)।

$$2CdS + 4KI = 2CdI_2 + 2K_2S$$
$$= \underset{\text{विलेय}}{Cd[CdI_4]} + 2K_2S$$

इसी प्रकार कैडमियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप भी पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में घुल जाता है—

$$2Cd(OH)_2 + 4KI = 2CdI_2 + 4KOH$$
$$= Cd[CdI_4] + 4KOH$$

यदि कैडमियम लवण के अमोनियक विलयन में पोटैसियम आयोडाइड का सान्द्र विलयन छोड़ें तो **कैडमियम अमोनियम आयोडाइड** का सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$CdCl_2 + 2NH_4OH + 2KI$$
$$\rightleftharpoons Cd(NH_3)_2I_2 \downarrow + 2KCl + 2H_2O$$

क्युप्रामोनियम हाइड्रौक्साइड का विलयन पोटैसियम आयोडाइड के साथ ऐसा अवक्षेप नहीं देता।

कैडमियम नाइट्रेट, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ —यह जलग्राही पदार्थ है और कैडमियम ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनता है। कैलसियम नाइट्रेट के समान इसके मणिभों में भी पानी के ४ अणु हैं।

पारद, पारा, मरकरी, Hg

[Mercury]

"रस" जिससे "रसायन" शब्द बना है, बहुत दिनों तक पारे का पर्य्याय रहा है। हमारे देश में पारे के अनेक यौगिक बनते रहे हैं। नागार्जुन ने अपने ग्रन्थों में इनका विस्तार से वर्णन दिया है। रोमन लोग दो प्रकार के पारों में अन्तर करते थे; एक तो वह जो प्रकृति में मुक्त अवस्था में पाया जाता है; उसे वे **आर्जेण्टम विवम** (Argentum vivum) कहते थे, और दूसरे का नाम, जिसे वे कृत्रिम विधियों से बनाते थे, **हाइड्राजीरम** (Hydragyrum) था। इस शब्द के आधार पर ही पारे का अन्तर-राष्ट्रीय संकेत Hg पड़ा है। पारा बहुत दिनों तक शुद्ध धातु भी नहीं माना जाता रहा। इसे **क्विक सिलवर** अर्थात् "चपल चाँदी" भी कहते हैं।

पारा कभी-कभी तो शिलाओं के स्तरों के बीच में छोटी-छोटी बूँदों के रूप में मुक्तावस्था में भी पाया जाता है, पर अधिकतर यह मरक्यूरिक सलफाइड, HgS, के रूप में मिलता है। **सिनेबार** (cinnabar), HgS, (लाल हिंगुल) इसका मुख्य अयस्क है। यह स्पेन, टस्कनी और केलिफोर्निया में विशेषता से पाया जाता है। हमारे देश में भी थोड़ा सा मिलता है।

सिनेबार से पारा पाना आसान है। इसे इतनी हवा में गरम करते हैं कि इसका गन्धक उपचित होकर सलफर द्विऑक्साइड हो जाय—

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

इस जारण-प्रतिक्रिया के लिये तरह-तरह के भट्टे काम आते हैं, जैसे शैफ्ट भट्टा, वात भट्टा, क्षेपक या मफ़ल भट्टे। पारे की वाष्पों को हवा से या पानी से ठंडे किये कमरों में द्रवीभूत कर लिया जाता है।

कभी-कभी सिनेबार को चूने या लोहे के साथ भी गरम करना उपयोगी समझते हैं—

$$4CaO + 4HgS = 4Hg + 3CaS + CaSO_4$$

$$HgS + Fe = Hg + FeS$$

इड्रियन भट्टा (Idrian)—बीच के कमरे में एक मेहराब बनी होती है, जिस पर सिनेबार रक्खा जाता है। इस बीच के कमरे को भट्टे की आग से तपाते हैं। सब से निचली मेहराब पर अयस्क के बड़े-बड़े टुकड़े रक्खे जाते हैं, और ऊपर की मेहराब पर अयस्क का चूरा। बीच वाले कमरे के दोनों ओर लगभग छः छः कमरे वाष्पों को द्रवीभूत करने के लिये बने होते हैं। कमरों में दो द्वार होते हैं, एक तो ऊपर की ओर जिनसे भापें अन्दर आवें, और दूसरा नीचे की ओर जिससे भापें आगे वाले कमरे में घुसें, और इसी क्रम से भापें सभी कमरों में होकर जाती हैं। लगभग सभी पारा तीन चार कमरों में ही ठंढा होकर द्रवीभूत हो जाता है। फिर भी जो कुछ पारा भापों में बच जाता है, उसे अन्तिम कमरे में विशेष रूप से रोका जाता है। इस कमरे में या तो पानी के फ़ुहारे होते हैं या कैनवस के परदे जिन पर लकड़ी का बुरादा फैला होता है।

शैफ्ट भट्टा (shaft)—यह भट्टे बराबर बेरुके काम करते रहते हैं। अयस्क एक बेलनाकार कमरे में रक्खा जाता है जिसका आधार षट्भुजीय होता है। एक एक भुजा को छोड़ कर तीन भुजाओं के पास आग की भट्टियाँ होती हैं। इन भट्टियों के नीचे बेलन में द्वार होता है, जिनसे निस्तप्त अयस्क बाहर निकाल लिया जाता है। बेलन के सिरे पर प्याले-और-शंकुनुमा एक विधान (cup and cone arrangement) होता है। लोहे के नलों द्वारा गैस ठंढे कमरों में पहुँचायी जाती है।

शैफ्ट में भट्टी के तल तक अयस्क भरते हैं, और फिर सिर के ३ फुट नीचे तक अयस्क और २ प्रतिशत लकड़ी के कोयले का मिश्रण भरते हैं। भट्टियों में लकड़ियाँ सुलगायी जाती हैं और कमरा रक्ततप्त कर दिया जाता है। अयस्क की राख समय-समय पर निकालते रहते हैं, और अयस्क भट्टे में बोझते रहते हैं।

पारे का शोधन—प्रयोगशाला के कामों में पारे का शोधन बहुधा महत्व रखता है। पारे में बहुधा अपद्रव्य सीसा, बिसमथ ताँबे, या जस्ते के समान धातुओं के होते हैं। अशुद्ध पारे की सतह पर मैल जमा होता है, और इसकी बूंदें भी काँच के प्लेट पर गोल नहीं, बल्कि नासपाती के आकार की हो जाती हैं, क्योंकि अशुद्ध पारा काँच की सतह से चिपकने लगता है।

चित्र ७१—पारे का शोधन

शोधन की सब से आसान विधि तो यह है कि पारे को गोल फ्लास्क में ३५०° तक गरम करो और इसमें होकर धूल से मुक्त हवा प्रवाहित करो। ऐसा करने से पारे की अशुद्धियों का उपचयन हो जायगा और उनके ऑक्साइड मैल रूप में पारे की सतह पर उठ आयेंगे। इस मैल को काँछ कर अलग कर दो। जो द्रव पारा रहे उसे मोटे कपड़े में छान लो। यह विधि तब तक दोहराओ जब तक मैल का आना दूर न हो।

स्प्रेंगल (Sprengel) के शून्यकपम्प द्वारा उड़ा कर भी शुद्ध पारा प्राप्त किया जा सकता है।

साधारण शोधन की विधि यह है। पारे को हलके नाइट्रिक ऐसिड (१·१ घनत्व) के साथ जिसमें थोड़ा सा मरक्यूरस नाइट्रेट भी मिला हो हिलाओ। मरक्यूरस नाइट्रेट में यह गुण है कि यह सभी धातुओं से प्रतिक्रिया करके उनके नाइट्रेट देता है, और स्वयं पारा बन जाता है।

$$2HgNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2Hg$$

$$HgNO_3 + Ag = AgNO_3 + Hg$$

मरक्यूरस नाइट्रेट चाँदी तक से प्रतिक्रिया करता है, यदि काफी मात्रा में हो। इस प्रकार ये धातुयें नाइट्रेट बन कर नाइट्रिक ऐसिड के विलयन में घुल जाती हैं, और शुद्ध पारा रह जाता है। पारे को पतली टोंटीदार

नली में होकर गिराते हैं, जिसमें नाइट्रिक ऐसिड और मरक्यूरस नाइट्रेट का विलयन भरा हो (चित्र ७१ देखो)।

चित्र ७२—पारदवाष्प शून्यक पम्प

पारे के गुण—पारा ही ऐसी धातु है जो साधारण तापक्रम पर स्थायी रूप से द्रव है। इसमें चाँदी की सी चमक होती है। यह—३८·८५° पर जमता है और ७६० mm. दाब पर ३५७° पर उबलता है। इसकी वाष्पें एक-परमाणुक होती हैं। यह साधारण तापक्रम पर भी थोड़ा सा वाष्पशील है। इसकी भापें विषैली होती हैं। धातुओं की अपेक्षा से यह बिजली और गरमी का अच्छा चालक नहीं है (चाँदी की अपेक्षा इसकी विद्युत्चालकता १/६० है)।

हवा या ऑक्सीजन में ३५०° तक गरम किये जाने पर पारा धीरे धीरे उपचित होता है, और लाल ऑक्साइड बनता है—

$$2Hg + O_2 = 2HgO$$

यह क्लोरीन के साथ भी उग्रता से प्रतिक्रिया करता है—

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$

इसे गन्धक के साथ खरल में घोंटा जाय तो मरक्यूरिक सलफाइड, HgS, बनता है। आयोडीन के साथ घोंटने पर मरक्यूरिक आयोडाइड, HgI_2, बनता है।

अधिकांश हलके अम्लों का पारे पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता, पर हलके और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड की इस पर कई प्रकार से प्रतिक्रियायें होती हैं—

$$6Hg + 8HNO_3 \text{ (हलका)} = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

हलका नाइट्रिक ऐसिड पारे के आधिक्य में मरक्यूरस नाइट्रेट देता है, पर यदि नाइट्रिक ऐसिड सान्द्र हो तो मरक्यूरिक नाइट्रेट बनेगा—

$$3Hg + 8HNO_3 \text{ (सान्द्र)} = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ पारा गरम किये जाने पर सलफर द्विऑक्साइड गैस निकलती है। यदि ऐसिड कम हो और पारा अधिक हो तो मरक्यूरस सलफेट बनता है, पर यदि ऐसिड अधिक हो तो मरक्यूरिक सलफेट बनेगा—

$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के साथ यह HgI_4^{--} आयन देता है—

$$Hg + 2HI = HgI_2 + H_2$$
$$HgI_2 + 2HI = H_2HgI_4$$

पारे पर पानी या क्षारों की प्रतिक्रिया नहीं होती।

संरस (Amalgam)—पारे में लगभग सभी धातुयें घुल जाती हैं, और घुलने पर जो पदार्थ बनते हैं उन्हें **संरस** या **एमलगम** कहते हैं (सं–साथ, रस–पारा)। इन्हें धातु और पारे का यौगिक समझना चाहिये। यदि पारा अधिक हो तो मृदु चटक मक्खन ऐसा पदार्थ मिलेगा; पर पारे की कमी पर दृढ़ और कठोर संरस भी मिलते हैं।

सोडियम संरस, NaHg, सोडियम और पारे की उग्र प्रतिक्रिया से बनता है, और आग निकलती है। यह ठोस पदार्थ है, पानी से हाइड्रोजन देता है। अपचायक प्रतिक्रियाओं के लिये इसका उपयोग है।

सोडियम संरस और अमोनियम क्लोराइड के योग से अमोनियम संरस बनता है। वंग (टिन) संरस का उपयोग दर्पण बनाने में होता था।

संरस बनाने की साधारण विधि यह है—(१) धातु को गलाओ और फिर इसमें पारा मिला दो, अथवा खरल में धातु के चूरे को पारे के साथ घोंटो।

(२) लोहे का संरस आसानी से नहीं बनता। इसे बनाने की विधि इस प्रकार है। लोहे के लवण के विलयन में सोडियम संरस या यशद-संरस डालो। सोडियम या यशद तो विलयन में चला जायगा और लोहा पारे से संयुक्त हो जायगा। ताजे बने लोहे के ये सूक्ष्म कण पारे में अच्छी तरह घुल जाते हैं।

$$FeSO_4 + 3Na\,(Hg) = Na_2\,SO_4 + Fe\,(Hg)$$

सोडियम संरस　　　　लोह संरस

$$FeSO_4 + Zn\,(Hg) = ZnSO_4 + Fe\,(Hg)$$

यशद संरस　　　　लोह संरस

(३) मरक्यूरिक क्लोराइड या नाइट्रेट के विलयन में धातु का बुरादा छोड़ो। ऐसा होने पर पारा बनेगा जो धातु से संयुक्त होकर संरस देगा।

$$Cu + Hg\,(NO_3)_2 = Cu\,(NO_3)_2 + Hg$$

$$Cu + Hg = Cu\,(Hg)$$

ताम्र संरस

परमाणुभार—पारे के वाष्पघनत्व अथवा ड्यूलोन-पेटी के नियम के आधार पर पारे का परमाणुभार २०० के निकट ठहरता है। ठीक ठीक रासायनिक तुल्यांक विद्युत् रसायन विधि से या मरक्यूरिक क्लोराइड को रजत क्लोराइड में परिणत करके निकाला गया। इस आधार पर परमाणुभार २००·६ निकला। पारे के छः समस्थानिक ज्ञात हैं—२०२, २००, १९९, १९८, २०१, २०४ और १९६। पारे को क्षीण दाव में वाष्पीभूत करके ब्रान्सटेड (Bronsted) और हेवेसी (Hevesey) ने इन्हें पृथक् किया। भारी परमाणु पीछे रह गये और हलके आगे आये।

ऑक्साइड—पारे के लवण दो श्रेणियों के होते हैं—(१) **मरक्यूरस** जिनमें पारे की संयोज्यता १ है और **मरक्यूरिक,** जिनमें पारे की संयोज्यता

२ है। पर मरक्यूरस ऑक्साइड ज्ञात नहीं है। पारे का मुख्य ऑक्साइड मरक्यूरिक ऑक्साइड, HgO, है।

मरक्यूरस लवण पर क्षार के प्रभाव से जो काला सा **मरक्यूरस ऑक्साइड** बनता है, वह रौंजन रश्मि चित्र के आधार पर पारे और मरक्यूरिक ऑक्साइड का मिश्रण सिद्ध हुआ है—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Hg_2O + H_2O$$
$$Hg_2O = (Hg + HgO)$$

यह काला चूर्ण हलके से गरम करने पर ही पारे और मरक्यूरिक ऑक्साइड अलग अलग हो जाता है। १००° से ऊपर यह और ऑक्सीजन लेकर पूरी तरह मरक्यूरिक ऑक्साइड बन जाता है—

$$Hg, HgO + O = 2HgO$$

मरक्यूरिक ऑक्साइड, HgO—पारे को ३५०° पर हवा में गरम करने पर यह बनता है, पर बहुधा यह मरक्यूरिक क्लोराइड और पोटैसियम कार्बोनेट के उबलते विलयनों को मिला कर बनाया जाता है—

$$HgCl_2 + K_2CO_3 = \underset{\text{लाल}}{HgO} + 2KCl + CO_2$$

इस प्रकार जो ऑक्साइड बनता है वह लाल होता है।

मरक्यूरिक नाइट्रेट को अकेले या पारे के साथ गरम करने पर भी लाल ऑँक्साइड बनता है।

यदि ठंढे तापक्रम पर कास्टिक सोडा और मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयनों का योग किया जाय, तो पीली जाति का मरक्यूरिक ऑँक्साइड मिलेगा—

$$HgCl_2 + 2NaOH = \underset{\text{पीला}}{HgO} + 2NaCl + H_2O$$

पीले और लाल ऑक्साइडों में कोई रासायनिक भिन्नता नहीं है। अन्तर केवल कणों के आकार का है। पीला ऑक्साइड कम स्थायी और अधिक क्रियाशील है।

छान कर शुष्क करने पर दोनों ही लाल ऑक्साइड देते हैं। यदि इन्हें और गरम किया जाय तो रंग और गहरा हो जाता है (कुछ श्यामल हो

जाता है) पर ठंढा होने पर मूल रंग फिर आ जाता है। यह ऑक्साइड पानी में नहीं घुलता।

रक्त तप्त किये जाने से पूर्व ही मरक्यूरिक ऑक्साइड विभाजित होकर ऑक्सीजन देने लगता है—

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

सब से पहले शुद्ध ऑक्सीजन इसी विधि से तैयार किया गया था।

मरक्यूरिक ऑक्साइड सभी मरक्यूरिक लवणों की भाँति विषैला होता है। यह अच्छा उपचायक है और इसलिये इसका उपयोग भी किया जाता है। मरक्यूरिक ऑक्साइड और गन्धक का मिश्रण तीव्र विस्फोटक है।

मरक्यूरिक परौक्साइड, HgO_2 —यदि ऐलकोहल में मरक्यूरिक क्लोराइड घोल कर उसमें कास्टिक पोटाश का अधिक विलयन और हाइड्रोजन परौक्साइड छोड़ा जाय तो ईंट के रंग का लाल चूर्ण प्राप्त होता है। यह परौक्साइड है, और काफी स्थायी है। पर पानी के संसर्ग से विभाजित हो जाता है।

$$HgCl_2 + H_2O_2 + 2KOH \text{ (alc.)}$$
$$= HgO_2 + 2KCl + 2H_2O$$
$$2HgO_2 + H_2O = 2HgO + O_2 + H_2O$$

मरक्यूरिक ऑक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से भी पारे का परौक्साइड बनता है।

मरक्यूरस लवण

मरक्यूरस आयन के सामान्य गुण—मरक्यूरस लवण पानी में घुल कर मरक्यूरस आयन देते हैं, जिसमें पारे की संयोज्यता एक है—

$$Hg_2(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2Hg^+ + 2NO_3^-$$

सभी मरक्यूरस लवणों के विलयन हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ सफेद अवक्षेप अविलेय मरक्यूरस क्लोराइड का देते हैं—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 \downarrow + 2HNO_3$$
$$2Hg^+ + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 \downarrow.$$

सभी मरक्यूरस लवण क्षारों के साथ काला या भूरा-काला अवक्षेप देते हैं—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = (Hg + HgO)\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

हाइड्रोजन सलफाइड के साथ मरक्यूरिक सलफाइड और पारे के मिश्रण का काला अवक्षेप आता है—

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = Hg_2S + 2HNO_3$$

$$Hg_2S = (Hg, HgS)$$

पोटैसियम आयोडाइड के साथ मरक्यूरस आयोडाइड का अवक्षेप देते हैं—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KI = Hg_2I_2\downarrow + 2KNO_3$$

पर यह मरक्यूरस आयोडाइड तत्काल विभाजित होकर पारा और मरक्यूरिक आयोडाइड देता है—

$$Hg_2I_2 = Hg + HgI_2$$

मरक्यूरस कार्बोनेट, Hg_2CO_3—मरक्यूरस नाइट्रेट के विलयन में पोटैसियम बाइकार्बोनेट का विलयन आधिक्य में छोड़ने पर पीला अवक्षेप मरक्यूरस कार्बोनेट का आता है।

$$Hg_2(NO_3)_2 + NaHCO_3 = Hg_2CO_3 + NaNO_3 + HNO_3$$

यह १००-१३०° पर विभाजित होकर मरक्यूरिक ऑक्साइड और पारा देता है।

$$Hg_2CO_3 = Hg + HgO + CO_2$$

प्रकाश में भी यह इसी प्रकार विभाजित होता है।

मरक्यूरस नाइट्रेट, $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$—यही मरक्यूरस लवण ऐसा है जो विलेय है। यह १.२ घनत्व के हलके नाइट्रिक ऐसिड और पारे के आधिक्य से ठंढे तापक्रम पर बनता है। प्रतिक्रिया का समीकरण पहले दिया जा चुका है। पानी के योग से इसके मणिभ भास्मिक नाइट्रेट का सफेद अवक्षेप देते हैं। यह अवक्षेप अधिक नाइट्रिक ऐसिड छोड़ देने पर घुल जाता है।

यह श्वेत मणिभीय पदार्थ है। गरम करने पर यह मरक्यूरिक ऑक्साइड और नाइट्रोजन परौक्साइड देता है—

$$Hg_2(NO_3)_2 = 2HgO + 2NO_2$$

मरक्यूरस फ्लोराइड, Hg_2F_2 —यह पानी में विलेय पदार्थ है, और अधिक पारे और फ्लोरीन के योग से बनता है।

मरक्यूरस क्लोराइड, केलोमल (calomel), Hg_2Cl_2—यह बहुत दिनों का परिचित यौगिक है। चीन, जापान और भारतवर्ष, सभी पुराने देशों में बनाया जाता रहा है। यह रेचक के रूप में दिया जाता रहा है।

(१) मरक्यूरिक क्लोराइड में इतना पारा घोट कर जितना कि मारा जा सके यह बनाया जा सकता है—

$$Hg + HgCl_2 = Hg_2Cl_2$$

इसका ऊर्ध्वपातन कर लिया जाता है। इस प्रकार जितना ऊर्ध्वपात से पदार्थ मिला उसे पीस कर पानी के साथ उबालते हैं। ऐसा करने से मरक्यूरिक क्लोराइड पानी में घुल जाता है। इसे छान कर अलग कर देते हैं। मरक्यूरिक क्लोराइड प्रबल विष है, अतः ऐसा करना नितान्त आवश्यक है। जब सब मरक्यूरिक लवण दूर हो जाय तो फिर सुखा लेते हैं।

(२) पारे को मरक्यूरिक सलफेट में (सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ उबाल कर) परिणत करते हैं, और फिर इसे पारे और नमक के साथ घोट कर मरक्यूरस क्लोराइड बनाते हैं—

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4$$
$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

(३) प्रयोगशाला में बनाने की आसान विधि इस प्रकार है। ९ भाग पारे को ८ भाग नाइट्रिक ऐसिड (१·२ घनत्व) में गरम करके घोलो। इस प्रकार मरक्यूरस नाइट्रेट बनेगा—

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

इसमें फिर उबलता हुआ नमक का विलयन और थोड़ा-सा हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड मिलाओ। मरक्यूरस क्लोराइड का सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + 2NaNO_3$$

इस अवक्षेप को कई बार गरम पानी से धो कर सुखा लो।

मरक्यूरस क्लोराइड (जिसे केलोमल भी कहते हैं) सफेद निःस्वाद, निर्गन्ध चूर्ण है। यह पानी में नहीं घुलता। रेचक रूप में ओषधि में काम

आता है। इस काम के लिये इसमें मरक्यूरिक क्लोराइड (जो विष है) बिलकुल न होना चाहिये। इसकी जाँच इस प्रकार की जा सकती है। केलोमल में थोड़ा-सा पानी मिलाओ और फिर चाकू का साफ़ फल इसमें रक्खो अगर थोड़ा भी मरक्यूरिक क्लोराइड होगा तो यह फल काला पड़ जायगा। इस प्रकार ०·०००००२ ग्राम तक की पहिचान की जा सकती है।

गरम करने पर केलोमल उड़ने लगता है, और वाष्प में निम्न पदार्थों का साम्य पाया जाता है—

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg + HgCl_2$$

इस अवस्था में इसके वाष्पघनत्व से जो सूत्र निकलता है वह HgCl है, पर यदि केलोमल को पूर्णतः शुष्क करके उड़ाया जाय और भाप का घनत्व निकाला जाय, तो सूत्र Hg_2Cl_2 निकलता है।

मरक्यूरिक क्लोराइड को गला कर उसमें यदि केलोमल छोड़ें और देखें कि द्रवणांक कितना नीचे गया, तो इस आधार पर भी केलोमल का सूत्र Hg_2Cl_2 ठहरता है।

केलोमल अमोनिया के साथ काला यौगिक देता है। यह मरक्यूरिक एमिनो क्लोराइड और पारे का मिश्रण है।

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = \underbrace{Hg + Hg(NH_2)Cl}_{\text{काला}} + NH_4Cl$$

केलोमल नाम शायद इसी यौगिक के आधार पर पड़ा है (यूनानी भाषा में केलोस = अच्छा, मेलास = काला)।

मरक्यूरस ब्रोमाइड, Hg_2Br_2 —यह केलोमल के समान है। गरम करने पर विभाजित होता है—

$$Hg_2Br_2 = Hg + HgBr_2$$

मरक्यूरस आयोडाइड, Hg_2I_2 —यह पारे और आयोडीन के योग से बनता है और हरा चूर्ण है। गरम करने पर पीला पड़ जाता है।

मरक्यूरस सलफेट, Hg_2SO_4—यह पारे और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से कम से कम तापक्रम पर प्रतिक्रिया करने पर मिलता है—

$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

मरक्यूरस नाइट्रेट के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड डालने पर भी इसका अवक्षेप आता है क्योंकि यह बहुत कम विलेय है।

$$Hg_2 (NO_3)_2 + H_2 SO_4 = Hg_2 SO_4 + 2HNO_3$$

यह सफेद अविलेय पदार्थ है। इसका उपयोग वेस्टन की आदर्श सैल में होता है जैसा कि कैडमियम सलफेट के स्थान पर कहा गया है।

$$Cd + Hg_2 SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$$

मरक्यूरस सल्फेट सलफ्यूरिक ऐसिड के अभाव में पानी द्वारा उद-विच्छेदित हो जाता है और भास्मिक सल्फेट, $Hg_2 SO_4 \cdot Hg_2 O.H_2O$ बनता है।

मरक्यूरिक लवण

मरक्यूरिक कार्बोनेट— यह केवल भास्मिक लवण के रूप में मिलता है। मरक्यूरिक नाइट्रेट, और पोटैसियम कार्बोनेट विलयनों के योग से $HgCO_3 \cdot 2HgO$ का भूरा अवक्षेप मिलता है। पोटैसियम बाइकार्बोनेट से भूरा अवक्षेप, $HgCO_3 \cdot 3HgO$ का मिलता है।

मरक्यूरिक सायनाइड, $Hg(CN)_2$ —यह मरक्यूरिक ऑक्साइड को हाइड्रोसायनिक ऐसिड के जलीय विलयन से प्रतिकृत करने पर बनता है।

$$HgO + 2HCN = Hg(CN)_2 + H_2 O$$

इसकी विशेषता यह है कि पानी में यह लगभग बिलकुल ही आयनित नहीं होता। गरम करने पर यह सायनोजन देता है—

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2 N_2$$

अतः इसका उपयोग सायनोजन के बनाने में होता है।

मरक्यूरिक फलमिनेट, या विस्फोटक पारद, $2Hg(ONC)_2 . H_2 O$—यदि नाइट्रिक ऐसिड के आधिक्य में पारा घोला जाय और फिर इसमें ऐलकोहल डाला जाय तो इसका सफेद अवक्षेप आता है। यह आघात पाने पर विस्फोट देता है, और गरम करने पर फटता है। इसके विस्फोट से पिकरिक ऐसिड के समान द्रव्यों का विस्फोट उत्पन्न किया जाता है। आजकल इसके स्थान में लेड एज़ाइड, $Pb(N_3)_2$, का उपयोग होने लगा है।

मरक्यूरिक थायोसायनेट, $Hg(CNS)_2$ —यदि सोडियम थायोसायनेट के विलयन में मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन आधिक्य में छोड़ा

जाय, तो इसका सफ़ेद अवक्षेप आता है। इसे सुखा कर यदि जलायें तो हलकी-सी बहुत-सी राख आवेगी।

इस गुण के कारण इसका उपयोग जादू का साँप (Pharaoh's serpent) बनाने में होता है। मरक्यूरिक थायोसायनेट और गोंद की छोटी-छोटी टिकियाँ बना कर बेचते हैं। दियासलाई से जलाने पर राख कुंडली के रूप में ऊपर उठती है, और सांप बन जाता है।

मरक्यूरिक नाइट्रेट,—$Hg(NO_3)_2.2H_2O$.—यह पारे या मरक्यूरस नाइट्रेट को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में तब तक गरम करने से मिलता है, जब तक विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड मिलाने पर केलोमल का अवक्षेप आना बन्द न हो जाय। इसे डेसिकेटर में सलफ्यूरिक ऐसिड पर सुखा कर रवे प्राप्त करते हैं। यदि विलयन को सुखाया जायगा तो भास्मिक नाइट्रेट, $Hg(NO_3)_2 .2HgO. H_2O$ के मणिभ प्राप्त होंगे।

मरक्यूरिक नाइट्रेट के विलयन में सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड छोड़ा जाय तो मरक्यूरिक नाइट्रेट का अवक्षेप आता है, क्योंकि ऐसिड में इसकी विलेयता कम है (बेरियम क्लोराइड के समान)।

मरक्यूरिक सलफाइड, HgS (लाल हिंगुल)—यह प्रकृति में सिनेबार के रूप में मिलता है। इसकी दो जातियाँ हैं। एक तो काली अमणिभीय और दूसरी मणिभीय लाल।

(१) काला सलफ़ाइड—पारे और गन्धक को साथ-साथ खरल में घोटने से अथवा मरक्यूरिक लवण के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2HCl$$

अवक्षेप का रंग आरंभ में सफेद सा, फिर पीला-भूरा, और अंत में काला हो जाता है। बीच के अवक्षेप मरक्यूरिक क्लोराइड और मरक्यूरिक सलफाइड के मिश्रण, $Hg (HgS)_2 Cl_2$, हैं।

$$3HgCl_2 + 2H_2S \rightarrow 4HCl + Hg_3Cl_2S_2$$

(२) लाल सलफाइड—यदि काले सलफाइड का ऊर्ध्वपातन किया जाय और वाष्पों को फिर ठंडा किया जाय तो लाल जाति का सलफाइड मिलेगा।

मरक्यूरिक सलफाइड, काला और लाल दोनों, पानी में और अम्लों में अविलेय है। इसके अवक्षेप को अम्लराज में ही घोला जा सकता है (अथवा पोटैसियम क्लोरेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के मिश्रण में)। घुल कर मरक्यूरिक क्लोराइड बनेगा—

$$HgS + 2HCl + O = HgCl_2 + H_2O + S.$$

मरक्यूरिक सलफाइड तेज आँच पर विभाजित होकर पारा और गन्धक देता है, पर यदि हवा में तपाया जाय तो गंधक द्विऑक्साइड देगा—

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

यदि इसे सोडा, धूल, लोहे के चूर्ण आदि किसी के साथ गरम किया जाय तो पारा मिलेगा—

$$HgS + Fe = FeS + Hg$$

यह सोडियम सलफाइड में घुल कर Na_2HgS_2 के समान थायोलवण देता है जो विलेय हैं —

$$Na_2S + HgS = Na_2HgS_2$$

मरक्यूरिक सलफाइड का उपयोग वर्णक (pigment) के रूप में बहुत होता है क्योंकि इसका रंग स्थायी है। इससे बनी स्याही से लिखी हस्तलिखित प्रतियाँ अब तक अपनी चमक दमक के लिये प्रसिद्ध हैं, यह खर्चीला अधिक है, अतः सस्ते के लिये लाल-सीसा (red lead) का उपयोग किया जाता है। पर यह कम स्थायी है।

मरक्यूरिक सलफेट, $HgSO_4.H_2O$—यह पारे (१ भाग) को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के आधिक्य (१.५ भाग) के साथ अच्छी तरह गरम करने पर बनता है। ठंडा होने पर इसके रुपहले मणिभ जमने लगते हैं—

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

यह बहुत शीघ्र उदविच्छेदित हो जाता है, और २५° पर ही इससे भास्मिक लवण, $2HgO, HgSO_4$, प्राप्त होता है जो पीले रंग का मणिभीय चूर्ण है। यह पानी में कम घुलता है। इसे टरपेथ खनिज (turpeth mineral) कहते हैं।

$$3HgSO_4 + 2H_2O = HgSO_4.2HgO + 2H_2SO_4$$

मरक्यूरिक क्लोराइड, $HgCl_2$—(कोरोसिव सब्लिमेट)—पारे

को क्लोरीन से प्रतिकृत करने पर अथवा इसे अम्लराज में घोलने पर यह बनता है।

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$

अगर अधिक मात्रा में बनाना हो तो पारे को सांद्र गरम सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से मरक्यूरिक सलफेट में परिणत करते हैं। और फिर सलफेट में नमक और थोड़ा सा मैंगनीज द्विऑक्साइड मिला कर मिश्रण का ऊर्ध्व-पातन करते हैं। ऐसा करने पर मरक्यूरिक क्लोराइड मिलता है—

$$\left.\begin{array}{l} Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2 \\ HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4 \end{array}\right\}$$

इसके मणिभ सुन्दर श्वेत होते हैं। ये १०० ग्राम पानी में १०° पर ५.६ ग्राम और १००° पर ५६ ग्राम विलेय हैं। यह क्लोराइड एलकोहल और ईथर में भी घुलता है। ये मणिभ २७७° पर पिघलते और ३०२° पर उबलते हैं। इनका घनत्व ५.४१ है।

मरक्यूरिक क्लोराइड अति विषैला लवण है। ०.२-०.४ ग्राम सेवन से मृत्यु हो सकती है। इस विष का इलाज अण्डे की सफेदी (बिना उबाले) है, और फिर कोई वमनकारक पदार्थ देना। इसकी उपस्थिति में अंडे की सफेदी के ऐलब्यूमिन का स्कंधन (coagulation) हो जाता है।

मरक्यूरिक क्लोराइड का आयनीकरण कम होता है। इसके विलयन में $HgCl^+$ और $HgCl_4^{--}$ आयनें होती हैं—

$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$$

अथवा $2HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{++} + HgCl_4^{--}$

यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड (सांद्र) में घुलते समय गरमी देता है। विलयन को ठण्ढा करने पर हाइड्रोक्लोरो-मरक्यूरिक ऐसिड के मणिभ आते हैं—

$$HCl + HgCl_2 = H\ HgCl_3 \rightleftharpoons H^+ + HgCl_3^-$$

मरक्यूरिक क्लोराइड पोटैसियम क्लोराइड के साथ भी संकीर्ण यौगिक देता है—

$$KCl + HgCl_2 \rightleftharpoons KHgCl_3 = K^+ + HgCl_3^-$$

$$2NaCl + HgCl_2 = Na_2HgCl_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + HgCl_4^{--}$$

Na_2HgCl_4 का विलयन कीटाणुनाशन के लिये प्रयुक्त होता है।

मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन अनेक पदार्थों द्वारा अपचित हो जाता है। स्टैनस क्लोराइड का विलयन छोड़ने पर पहले तो केलोमल का सफेद अवक्षेप आता है, पर बाद को यह और अपचित होकर पारा देता है, जिसके कारण अवक्षेप धूसर रंग का, और अन्त में काला हो जाता है।

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2 \downarrow$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg \downarrow$$

मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन ऑक्ज़ेलिक ऐसिड के विलयन से अंधेरे में तो अपचित नहीं होता, पर धूप में रखने पर प्रकाश के प्रभाव से अपचित हो जाता है।

$$2HgCl_2 + H_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2HCl + 2CO_2$$

इस प्रतिक्रिया में कितना केलोमल बना, यह प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर है अतः इस प्रतिक्रिया द्वारा प्रकाशमापन का काम लिया जा सकता है (ईडर—Eder-का रासायनिक फोटोमीटर—प्रकाशमापक)।

मरक्यूरिक फ्लोराइड, HgF_2—इसका केवल भास्मिक लवण, $HgF(OH)$, ही ज्ञात है।

मरक्यूरिक आयोडाइड, HgI_2—यह पोटैसियम आयोडाइड, और मरक्यूरिक क्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 \downarrow + 2KCl$$

इस अवक्षेप का रंग सुन्दर गुलाबी से लेकर चटक गाढ़ा लाल तक है। यह आयोडाइड दो रूपों का पाया जाता है। एक लाल जो १२६° के नीचे स्थायी है, और एक पीला जो १२६° के ऊपर स्थायी है। ऊर्ध्वपातन करने पर पीला मिलता है। यह २५००० भाग पानी में केवल १ भाग घुलता है। हलके क्षारों के विलयन का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

मरक्यूरिक आयोडाइड पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में घुल कर K_2HgI_4 देता है—

$$2KI + HgI_2 \rightleftharpoons K_2HgI_4 \rightleftharpoons 2K^+ + HgI_4^{--}$$

विलयन के वाष्पीकरण पर पीलापन लिया पदार्थ पोटैसियम मरक्यूरिक आयोडाइड, K_2HgI_4, का मिलता है। इसमें पारद आयन है ही नहीं, अतः यह क्षारों से अवक्षेप नहीं देता।

मरक्यूरिक ऑक्साइड भी इसी कारण पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में घुलता है, और घुलने पर विलयन क्षारीय हो जाता है—

$$HgO + 4KI + H_2O = K_2HgI_4 + 2KOH$$

नेसलर-रस—(Nessler's Reagent)—पोटैसियम मरक्यूरिक आयोडाइड का कास्टिक पोटाश या कास्टिक सोडा में विलयन नेसलर-रस कहलाता है। इसे निम्न प्रकार बनाते हैं—

६२·५ ग्राम पोटैसियम आयोडाइड २५० c.c. पानी में घोलो। इसमें से १० c.c. निकाल कर अलग रख लो। शेष में मरक्यूरिक क्लोराइड का ठंढा संतृप्त विलयन तब तक छोड़ते जाओ जब तक थोड़ा-सा स्थायी अवक्षेप न आ जाय (जो हिलाने पर फिर न घुले)। लगभग ५०० c.c. के मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन लगेगा। अब इसमें १० c.c. आयोडाइड का विलयन जो बचा रक्खा था वह भी छोड़ो। फिर कुछ मरक्यूरिक क्लोराइड का संतृप्त विलयन छोड़ो, जब तक बहुत हलका स्थायी अवक्षेप न आ जाय।

१५० ग्राम कास्टिक पोटाश का विलयन १५० c.c. स्रवित जल में बनाओ। इसे ठण्ढा करके थोड़ा-थोड़ा करके पूरा ऊपर वाले पहले विलयन में मिला लो। अब आयतन १ लीटर कर लो। एक दिन रख छोड़ो। नीचे कुछ अवक्षेप बैठ जायगा। ऊपर से सावधानीपूर्वक साफ विलयन निथार लो। काली बोतल में इसे रक्खो।

नेसलर-रस का उपयोग अमोनिया की पहिचान के लिये होता है। जिस पदार्थ में अमोनिया की जाँच करनी हो (चाहे अमोनियम लवण ही क्यों न हो) उसमें नेसलर-रस की बून्दें डालने पर पीला रंग या भूरा अवक्षेप आवेगा। यह अवक्षेप ऑक्सिद्विमरक्यूरि-अमोनियम आयोडाइड, $(OHg_2)NH_2I$, का है।

मरक्यूरामोनियम यौगिक—(१) अमोनिया गैस और मरक्यूरिक क्लोराइड के योग से $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ नामक एक यौगिक बनता है। इसका नाम **"गलनीय सफ़ेद अवक्षेप"** है। यह अमोनियम क्लोराइड और अमोनिया के उबलते विलयन में मरक्यूरिक क्लोराइड छोड़ने पर भी बनता है।

(२) मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयन में यदि अमोनिया छोड़ी जाय तो मरक्यूरिक ऑक्साइड नहीं बनता है, बल्कि एमिनो मरक्यूरिक क्लोराइड, $NH_2 \cdot HgCl$, का सफेद अवक्षेप आता है—

$$Hg\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2NH_3 \rightarrow Hg\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NH_4Cl$$

इसका नाम "अगलनीय सफ़ेद अवक्षेप" है।

(३) अमोनिया और नेसलर-रस के योग से जो भूरा अवक्षेप आता है वह ऑक्सि द्वि-मरक्यूरि-अमोनियम आयोडाइड, $(OHg_2)NH_2I$, है।

$$\begin{matrix}H \diagdown \\ H \diagup\end{matrix} NH_2{-}I \rightarrow O\begin{matrix}\diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup\end{matrix}NH_2I$$

अमोनियम आयोडाइड

(४) अगर मरक्यूरिक ऑक्साइड को जलीय अमोनिया के साथ हलके हलके गरम किया जाय, तो एक पीला चूर्ण मिलता है, जिसे "मिलन भस्म" (Millon's base) कहते हैं। इसका संगठन क्या है, यह कहना कठिन है। निम्न प्रस्ताव किये गये हैं—

(क) रेमल्सबर्ग (१८८८) $NHg_2{\cdot}OH{\cdot}2H_2O$

$$\begin{matrix} & Hg \\ & \| \\ Hg = & N{-}OH \end{matrix}$$

(ख) हॉफमन और मारबुर्ग (१८९९)—$(OH.\ Hg)_2NH_2OH$

$$\begin{matrix}OH{-}Hg \diagdown \\ OH{-}Hg \diagup\end{matrix} NH_2OH$$

(ग) फ्रैंकलिन (१९०५) $Hg{:}N{\cdot}Hg{\cdot}OH$

$$Hg = N{-}Hg{-}OH$$

प्रश्न

१. यशद के मुख्य अयस्क कौन-कौन हैं? इनसे यशद धातु कैसे निकालते हैं, और धातु का शोधन कैसे करते हैं? (कलकत्ता, इण्टर)

२. आवर्त्त संविभाग के एक ही समूह में मेगनीशियम, यशद और कैडमियम को रखने के क्या कारण हैं? यशद धातु तैयार करने में किन सिद्धान्तों का उपयोग होता है? उसी विधि से मेगनीशियम क्यों नहीं तैयार किया जा सकता है? (लन्दन, बी. एस-सी.)

३. निम्न यौगिक शुद्ध रूप में कैसे तैयार करोगे—कैडमियम सलफेट, यशद क्लोराइड, मरक्यूरस क्लोराइड, मरक्यूरस नाइट्रेट, मरक्यूरस आयोडाइड, यशद नाइट्रेट।

४. विस्फुरक ज़िंक सलफाइड, नेसलर-रस, सोडियम ज़िंकेट, यशद एथिल, और मरक्यूरिक फलमिनेट पर सूक्ष्म टिप्पणियाँ लिखो।

५. पारद के अस—और इक यौगिकों की तुलना करो।

६. प्रकृति में पारद किस रूप में पाया जाता है ? अयस्क से शुद्ध पारद कैसे निकालोगे ? अशुद्ध पारे का कैसे शोधन करते हैं ?

अध्याय १३

तृतीय समूह के तत्त्व--बोरन, ऐल्यूमीनियम

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग के तीसरे समूह में अनेक तत्त्वों का समावेश है जिनमें से बोरन और ऐल्यूमीनियम ही प्रसिद्ध हैं। शेष २१ तत्त्व या तो अप्रसिद्ध हैं, या इतने कम पाये जाते हैं, कि उनका उपयोग भी कम है, और उनका विस्तृत अध्ययन इस पुस्तक की मर्य्यादा से बाहर है। इस अध्याय के अन्त में हम उनका थोड़ा-सा ही वृत्तान्त देंगे।

अन्य प्रथम दो समूहों की भाँति इस तृतीय समूह में भी दो शाखायें ऐल्यूमीनियम के बाद हो जाती हैं। एक शाखा में स्कैंडियम, यिट्रियम और लैनथेनम तथा दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्व हैं। दूसरी शाखा में गैलियम, इण्डियम और थैलियम।

B—Al ⟨ —Sc —— Y —— La—दुष्प्राप्य पार्थिव
        —— Ga —— In —— Tl.

इनमें से स्कैण्डियम, यिट्रियम आदि तत्त्व क-उपसमूह के हैं, और गैलियम, इंडियम और थैलियम उपसमूह-ख के तत्त्व हैं। तृतीय समूह के तत्त्वों की यह विशेषता है कि बोरन और ऐल्यूमीनियम उपसमूह-क के तत्त्वों से इतने मिलते-जुलते नहीं हैं, जितनें कि उपसमूह-ख के तत्त्वों से। प्रथम और द्वितीय समूह के पहले दो तत्त्व उपसमूह-क के तत्त्वों से मिलते-जुलते थे। जैसे लीथियम और पोटैसियम सोडियम आदि से, न कि ताँबा आदि से, अथवा बेरीलियम और मेगनीशियम कैलसियम आदि से, न कि जस्ता आदि से।

भौतिक गुण—नीचे की सारणी में हम तृतीय समूह के सब तत्त्वों के भौतिक गुण देते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
५	बोरन	B	१०·८२	२·३	२३००°	२५५०°	०·३०७
१३	ऐल्यूमीनियम	Al	२६·६७	२·७०२	६५८·७°	१८००°	०·२१६
३१	गैलियम	Ga	७०·१	५·६	२६·७५°	१६००°	..
४६	इंडियम	In	११४·८	७·४२	१५५°	१४५०°	...
८१	थैलियम	Tl	२०४·६	११·८५	३०·३५°	१६५०°	...
२१	स्कैंडियम	Sc	४५·१		..	..	..
३६	यिट्रियम	Y	८६·३३	५·५१	..	..	..
५७	लैन्थेनम	La	१३६·०	६·१२	८२६°	...	·०४५
५८	सीरियम	Ce	१४०·१३	६·६	६२३°	..	·०४५
५६	प्रेसिओडी-	Pr	१४०·६२	६·४८	९४०°	..	...
	मियम	Nd	१४४·२७	६·९६	८४०°	...	...
६०	नीओडीमियम	Il	१४६	...	..	..	..
६१	इलमियम	Sm	१५०·४३	७·८	१३५०°	..	..
६२	सेमेरियम	Eu	१५२·०	..	..	..	...
६३	यूरोपियम	Gd	१५६·६	...	..	..	...
६४	गैडोलीनियम	Tb	१५६·२	...	..	..	..
६५	टरबियम	Dy	१६२·४६	...	..	..	..
६६	डिस्प्रोसियम	Ho	१६३·५	...	..	..	..
६७	हौलमियम	Er	१६७·२	४·७७	..	..	..
६८	एरबियम	Tm	१७६·४	...	...	..	..
६९	थूलियम	Yb	१७३·०४	...	..	..	..
७०	यिटरबियम	Lu	१७५·०	..	१८००°	...	...
७१	लुटेसियम						

इस सारणी के देखने से भी पता चलता है कि जैसा द्रवणांकों से स्पष्ट है, ऐल्यूमीनियम के बाद से दो शाखायें आरंभ होती हैं। ऐल्यूमीनियम के बाद एकदम गैलियम का द्रवणांक कम है, और यह फिर उत्तरोत्तर बढ़ता जाता है।

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु उपक्रम—हम नीचे केवल उपसमूह ख के और बोरन और ऐल्यूमीनियम के तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम देते हैं—

B—बोरन (५)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{१}$.

Al—ऐल्यूमीनियम (१३)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{१}$.

Ga—गैलियम (३१)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{१}$.

In—इंडियम(४९)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ५s^{२}. ५p^{१}$.

Tl—थैलियम (८१)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ४f^{१४}. ५s^{२}. ५p^{६}. ५d^{१०}. ६s^{२}. ६p^{१}$.

इस उपक्रम से स्पष्ट है कि बाह्यतम कक्ष में ऋणाणु $s^{२}. p^{१}$. स्थिति में हैं। सभी की संयोज्यता इस दृष्टि से ३ है। बाह्यतम कक्ष से ठीक पहली वाली कक्ष में बोरन में स्थिति $s^{२}$. है, ऐल्यूमीनियम में $s^{२}. p^{६}$, गैलियम में $s^{२}. p^{६}. d^{१०}$. अतः ये तीनों तत्त्व परस्पर समान होते हुये भी भिन्न हैं। इण्डियम और थैलियम में बाह्यतम कक्ष से पहले वाली कक्ष में भी स्थिति $s^{२}. p^{६}. d^{१०}$ है, अतः गैलियम, इंडियम और थैलियम के गुण परस्पर बहुत मिलते-जुलते हैं।

स्कैंण्डियम, यिट्रियम, लैन्थेनम और शेष दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम नीचे दिया जाता है।

	परमाणु संख्या	१s	२s	२p	३s	३p	३d	४s	sp	4d	४f	५s	५p	५d	६s
Sc	२१	२	२	६	२	६	१	२							
Y	३९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१	०	२			
La	५७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६	१	२
Ce	५८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१	२	६	१	२
Pr	५९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	२	६	१	२
Nd	६०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	३	२	६	१	२
Il	६१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	४	२	६	१	२
Sm	६२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	५	२	६	१	२
Eu	६३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	६	२	६	१	२
Gd	६४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	७	२	६	१	२
Tb	६५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	८	२	६	१	२
Dy	६६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	९	२	६	१	२
Ho	६७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१०	२	६	१	२
Er	६८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	११	२	६	१	२
Tm	६९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१२	२	६	१	२
Yb	७०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१३	२	६	१	२
Lu	७१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१	२

इस उपक्रम से यह स्पष्ट हो जायगा कि स्कैंडियम, यिट्रियम और लैन्थेनम में घनिष्ट संबन्ध है क्योंकि इनके बाह्यतम कक्षों में $s^{२}. p^{६}. d^{१}. s^{२}$ है। सभी दुष्प्राप्य पार्थिवों के बाह्यतम दो कक्षों में भी यही उपक्रम है इसलिये ये भी उसी शाखा के हैं।

सभी दुष्प्राप्य पार्थिव लगभग गुणों में समान हैं। इन सब में ५ $s^{२}$. ५ $p^{६}$. ५ $d^{१}$. ६ $s^{२}$ उपक्रम है। इनमें क्रमशः ४ f में एक एक ऋणाणु बढ़ता जा रहा है। क्योंकि उपकक्ष f में अधिक से अधिक १४ ऋणाणु आ सकते हैं अतः दुष्प्राप्य पार्थिवों की संख्या भी १४ है। पहला दुष्प्राप्य पार्थिव सीरियम है जिसमें $४f^{१}$ है, और सबसे अन्तिम लुटेसियम है जिसमें $४f^{१४}$ है।

बोरन, कार्बन, सिलिकन—यह पहले कहा जा चुका है कि प्रत्येक

समूह का पहला तत्त्व आगे वाले समूह के दूसरे तत्त्व से कुछ बातों में मिलता जुलता है, जैसे लीथियम मेगनीशियम से, बेरीलियम ऐल्यू-मीनियम से और इसी प्रकार बोरन भी सिलिकन से मिलता जुलता है क्योंकि कार्बन और सिलिकन एक ही समूह के हैं, अतः बोरन, कार्बन और सिलिकन में अनेक समानतायें हैं। जैसे कार्बन हीरा, ग्रेफाइट आदि अनेक रूपों में पाया जाता है, उसी प्रकार बोरन और सिलिकन भी दो मुख्य रूपों में मिलते हैं, एक तो वेरवा (अमणिभ), और दूसरा वज्र (ऐडेमेंटाइन) या मणिभ। यह वज्र बोरन और वज्र सिलिकन दोनों बड़े दृढ़ और कठोर होते हैं, और ताप के प्रति अवरोध उपस्थित करते हैं। इन पर अम्ल और क्षारों का प्रभाव भी नहीं पड़ता। इस प्रकार ये हीरे से मिलते जुलते हैं। (अब सिद्ध किया गया है कि वज्र बोरन में ऐल्यूमीनियम और कार्बन होते हैं।)

कार्बन या सिलिकन के समान बोरन भी कई हाइड्राइड देते हैं।

जैसे C_2H_6 (एथेन) Si_2H_6 (द्विसिलेन) B_2H_6 (द्विबोरेन)

C_4H_{10} (ब्यूटेन) Si_4H_{10} (चतुः सिलेन) B_4H_{10} (चतुःबोरेन)

ये हाइड्रोकार्बन एलकिल यौगिक भी देते हैं जैसे B_2H_6 से B_2H_5-CH_3; या $B_2H_4(CH_3)_2$ आदि। और इसी प्रकार एमिन भी जैसे $B_2H_5NH_2$, बोरन और नाइट्रोजन दोनों मिल कर २ कार्बनों के बराबर हैं (एक की परमाणु संख्या ५, और दूसरे की ७; दोनों की औसत ६ हुई जो कार्बन की परमाणु संख्या है)। अतः बोरन, नाइट्रोजन और हाइड्रोजन के योग से एक ऐसा यौगिक बनता है जिसे बोरेज़ोल (borazole) या अकार्बनिक बैंज़ीन कहते हैं। यह यौगिक बैंज़ीन का एलेक्ट्रोनिक समावयव (electronic isomer) है।

बैंज़ीन

अकार्बनिक बैंजीन (बोरेज़ोल)

ये दोनों यौगिक गुणों में कितने समान हैं, इसका उल्लेख आगे होगा।

B_2H_6 और C_2H_6 में भिन्नता—द्विबोरेन यौगिक में दो एकाकी बन्धकतायें (single linkage) हैं, पर एथेन में सब बन्धकतायें सहसंयोजक (covalent) हैं। अतः द्विबोरेन तो अमोनिया के दो अणुओं से संयुक्त होकर $B_2H_6(NH_3)_2$ यौगिक दे सकता है, पर एथेन नहीं।

$$\begin{matrix} & H & H & \\ H: & \ddot{C} & :\ddot{C}: & H \\ & \ddot{H} & \ddot{H} & \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} & H & H & \\ H: & \ddot{B} & :\ddot{B}: & H \\ & \dot{H} & \dot{H} & \end{matrix}$$

एथेन (सहसंयोज्यता) — द्विबोरेन (एकाकी बन्धकता)

बोरन और ऐल्यूमीनियम की तुलना—आवर्त्त संविभाग में ऐल्यूमीनियम के चारों ओर बोरन, सिलिकन, स्कैंडियम और मेगनीशियम हैं। अतः इसके गुण इन चारों के गुणों की औसत हैं। यह सिलिकन और बोरन की अपेक्षा अधिक विद्युत् धनात्मक है पर मेगनीशियम और स्कैंडियम से कम।

बोरन के सभी ऑक्साइड अम्ल-जनक हैं, पर ऐल्यूमीनियम के ऑक्साइडों में आम्लिकता कम है, अतः ऐल्यूमिनेट उतने नहीं बनते, और न वे स्थायी ही होते हैं जितने कि बोरेट। ऐल्यूमीनियम के लवण, क्लोराइड, नाइट्रेट, फॉसफेट, सलफेट आदि, स्थायी हैं, पर बोरन के लवण कम बनते हैं। ऐल्यूमीनियम में धातुओं के गुण अधिक हैं, पर बोरन में बहुत ही कम। इसे हम अधातु तत्त्व मान सकते हैं। फिर भी Al_2O_3 और B_2O_3 ऑक्साइडों में समानता है। दोनों से एक प्रकार ही क्लोराइड बनाये जा सकते हैं—

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = Al_2Cl_6 + 3CO.$$
$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = B_2Cl_6 + 3CO.$$

बोरन त्रिक्लोराइड (BCl_3 या B_2Cl_6) सिलिकन चतुः क्लोराइड के समान ही सधूम द्रव (fuming liquid) है, पर ऐल्यूमीनियम क्लोराइड रवेदार ठोस पदार्थ है। दोनों के नाइट्राइडों में समानता भी है, और अन्तर भी। बोरन नाइट्राइड B_2O_3 को अमोनिया के साथ गरम करके बनाते हैं (अथवा बोरन को अमोनियम क्लोराइड के साथ गरम करके)। ऐल्यूमीनियम और अमोनिया के योग से ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड बनता है। दोनों नाइट्राइड पानी के साथ अमोनिया देते हैं पर बोरन नाइट्राइड से बोरिक ऐसिड मिलता है, और ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड से ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड।

बोरन, B

[Boron]

हमारे देश में लदख की ओर से जो सुहागा (टिंकल) आता है, उसका उल्लेख सोडियम यौगिकों के साथ किया जा चुका है। यह भारतवर्ष का पुराना परिचित पदार्थ है, और ओषधियों में काम आता है। सन् १८०८ में गेलूसाक (Gay Lussac) और (Thenard) ने बोरिक ऑक्साइड को पोटैसियम के साथ गरम करके बोरन तत्त्व प्राप्त किया था।

$$2B_2O_3 + 6K = 4B + 3K_2O.$$

प्रकृति में बोरन तत्त्व के रूप में कहीं नहीं मिलता। यह बोरेटों के रूप में या बोरिक ऐसिड के रूप में मिलता है। **सुहागा** (बोरेक्स) सोडियम पायरोबोरेट, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, है। **कोलेमेनाइट** (colemanite) और **प्रिसाइट** (pricite) कैलसियम बोरेट हैं। **उलेक्साइट** (ulexite) सोडियम और कैलसियम के मिश्रित बोरेट हैं।

कोलेमेनाइट $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$.

बोरेसाइट $2Mg_3B_8O_{15}.MgCl_2$.

बोरोकेलसाइट $CaB_4O_7.4H_2O$.

उलेक्साइट $NaCaB_5O_9, 8H_2O$.

बोरन की प्राप्ति—(१) डेवी ने बोरन त्रिऑक्साइड को पोटैसियम धातु के साथ गरम करके बोरन पाया था—

$$B_2O_3 + 6K = 2B + 3K_2O$$

(२) पर यदि पोटैसियम बोरोफ्लोराइड को पोटैसियम के साथ गरम किया जाय तो बोरन और आसानी से मिलेगा—

$$KBF_4 + 3K = 4KF + B$$

(३) आजकल बोरन त्रिऑक्साइड का आधिक्य लेकर उसमें मेगनीशियम चूर्ण मिलाते हैं, और रक्ततप्त करते हैं। बड़ी उग्र प्रतिक्रिया होती है और कई पदार्थ मिलते हैं जैसे बोरिक ऑक्साइड, मेगनीशियम बोराइड, मेगनीशियम बोरेट, और बोरन तत्त्व। वस्तुतः इन चारों का भूरा मिश्रण प्राप्त होता है।

$$B_2O_3 + 3Mg = 2MgO + 2B$$

और साथ-ही-साथ—

$$3Mg + 2B = Mg_3B_2 \text{ (बोराइड)}$$

इस भूरे मिश्रण को पहले हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ उबालते हैं और फिर सांद्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ। ऐसा करने पर ऑक्साइड, बोराइड और बोरेट तो घुल जाते हैं। केवल बोरन तत्त्व रह जाता है। इस प्रकार प्राप्त बोरन को फिर शून्य में बिजली की भट्टी में १२००° तक गरम करते हैं, ऐसा करने पर शुद्ध बोरन मिल जाता है।

(४) ६६% शुद्धता का रवेदार बोरन त्रिक्लोराइड और हाइड्रोजन के वातावरण में टंगस्टन और मीलिबडीनम के एलेक्ट्रोडों के बीच में उच्च आवृत्तियों की चिनगारियाँ प्रवाहित करने पर मिलता है—

$$2BCl_3 + 3H_2 = 2B + 6HCl.$$

बोरन के गुण—शुद्धतम बोरन में उपधातु (metalloid) के गुण होते हैं, अर्थात् न तो यह पूरी तरह धातु ही है, न अधातु ही। पालिश कर देने पर इसमें क्रोमियम की सी चमक आ जाती है। यह धातु बड़ी कठोर होती है, यद्यपि इसका घनत्व ३·३ ही है। सापेक्षतः यह बहुत कम क्रियाशील है।

बेरवा 'अमणिभ' बोरन का रंग चेस्टनट का सा भूरा होता है। इसका घनत्व २·४५ ही है, और इसका द्रवणांक भी ऊँचा है।

साधारण तापक्रम पर बोरन हवा में अप्रभावित रहता है पर यदि इसे ऑक्सीजन में ७००° से ऊपर गरम करें तो यह तेज रोशनी से जलता है, और बोरन त्रिऑक्साइड बनता है—

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$$

हवा में यदि गरम किया जाय तो ऑक्साइड के साथ-साथ नाइट्राइट भी बनता है—

$$2B + N_2 = 2BN$$

बोरन को बालू के साथ गरम किया जाय तो सिलिकन का स्थान बोरन ले लेता है।

$$3SiO_2 + 4B = 3Si + 2B_2O_3.$$

बोरन नाइट्रिक ऑक्साइड में भी जल सकता है, और बोरन नाइट्राइड बनता है—

$$5B + 3NO = 3BN + B_2O_3$$

बोरन बिजली की भट्टी में कार्बन से भी युक्त हो जाता है और बोरन कार्बाइड बनता है—

$$6B + C = B_6C.$$

यह श्वेत ताप पर गन्धक से युक्त होकर **बोरन सलफाइड**, B_2S_3, देता है।

नाइट्रिक ऐसिड, सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड, पोटैसियम नाइट्रेट आदि उपचायक पदार्थों के योग से बोरन बोरिक ऐसिड (B_2O_3 देता है।

कास्टिक क्षारों के योग से यह बोरेट देता है और हाइड्रोजन निकलता है।

मणिभीय (रवेदार) बोरन—सन् १८५६ में डेविल (Deville) और वूह्लर (Wohler) ने १३००° पर बोरन और ऐल्यूमीनियम को गला कर मणिभीय (रवेदार) बोरन तैयार किया। यह गला हुआ पदार्थ जब ठंढा पड़ा तो इसकी सतह पर इस बोरन के छोटे-छोटे रवे प्रकट होने लगे। इन्हें यदि अलग कर लिया जाय और धातु को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल डाला जाय तो जो मणिभ रह जायँगे उनका नाम **वज्र बोरन** (adamantine) पड़ा। कुछ मणिभ तो स्वच्छ और नीरंग थे, और कुछ भूरे। सब की आकृति वही थी जो हीरे की।

वज्र बोरन पर ऐसिडों का असर नहीं होता पर क्षारों के साथ गलने पर यह घुल जाता है। इन मणिभों में सदा ४ प्रतिशत तक कार्बन और ७ प्रतिशत तक ऐल्यूमीनियम रहता है। अतः यह ऐल्यूमीनियम बोरोकार्बाइड, $B_{48}C_2Al_3$ अथवा ऐल्यूमीनियम बोराइड, AlB_{12}, माना जा सकता है।

परमाणुभार—बोरन के वाष्पशील क्लोराइड, हाइड्राइड और कार्बनिक यौगिकों के वाष्प घनत्व के आधार पर बोरन का परमाणुभार ११ के निकट ठहरता है। डूलोन और पेटी के नियम के आधार पर निश्चय करना कठिन हो जाता है क्योंकि इसका आपेक्षिक ताप अनिश्चित है। इसका रासायानिक तुल्यांक ३.७ के लगभग होने से यह धातु त्रिसंयोज्य सिद्ध होती है। BCl_3, BBr_3 आदि से जो $3AgCl$ या $3AgBr$ बनता है उससे इसका परमाणुभार ११ से कुछ कम मालूम होता है। आजकल परमाणुभार १०.८२ माना जाता है।

बोरन के दो समस्थानिक १० और ११ हैं।

बोरिक त्रिऑक्साइड (बोरिक ऑक्साइड या बोरिक अनुद), B_2O_3—यह कहा जा चुका है कि यह बोरन को ऑक्सीजन में जलाने पर मिलता है। बोरिक ऐसिड को रक्ततप्त करने पर भी आसानी से प्राप्त होता है—

$$2H_3BO_3 = 3H_2O + B_2O_3$$

यह पानी से संयुक्त होकर पहले तो मेटाबोरिक ऐसिड और फिर ऑर्थोबोरिक ऐसिड देता है—

$$B_2O_3 + H_2O = 2HBO_2$$

$$HBO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3.$$

बोरिक ऑक्साइड धातुओं के ऑक्साइडों से संयुक्त होकर रंगदार मेटाबोरेट देता है

$$B_2O_3 + CuO = Cu(BO_2)_2$$

$$B_2O_3 + CoO = CoO(BO_2)_2$$

बोरेक्स (सुहागे) के साथ जो फुल्लिका परीक्षण (bead test) किया जाता है, वह इन रंगीन मेटाबोरेटों पर ही निर्भर है।

फेरिक सलफेट (या नाइट्रेट) के साथ गरम करने पर सलफर त्रिऑक्साइड (नाइट्रिक ऑक्साइड) धूम निकलेगा और फ़ैरिक बोरेट बनेगा—

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3B_2O_3 = 2Fe(BO_2)_3 + 3SO_3\uparrow$$

बोरिक ऐसिड—बोरिक त्रिऑक्साइड के आधार पर बोरन के ऑर्थो, मेटा और पायरो-बोरिक अम्ल बनते हैं।

ऑर्थो $B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$

```
  /OH
B— OH
  \OH
```

मेटा $B_2O_3 + H_2O = 2HBO_2$

O = B—OH

```
पायरो  OH—B<O>B—O—B<O>B—OH
           O        O
```

$$2B_2O_3 + H_2O = H_2B_4O_7$$

साधारण बोरिक ऐसिड ऑर्थो है।

ऑर्थो बोरिक ऐसिड, H_3BO_3—(१) टस्केनी प्रान्त के कुछ प्रदेशों की भूमि से जो जल वाष्प का फौवारा निकलता है उसमें बोरिक ऐसिड मुक्त शुद्ध अवस्था में पाया जाता है। इन फौवारों को **सोफियोनी** (Soffioni) कहते हैं। इन वाष्पों में ऐसिड होता तो कम है पर सोफियोनी के चारों ओर पत्थर काट कर ऐसे कड़ाह बना दिये जाते हैं, कि उनमें पानी वहीं की भाप से गरम होता रहता है। ये कड़ाह ऊपर से नीचे तक क्रमशः बने होते हैं, और विलयन ऊपर वालों में से नीचे वाले कड़ाहों में ज्यों ज्यों आता है, इसमें ऐसिड की सान्द्रता बढ़ती जाती है। प्रत्येक कड़ाह में लगभग २४ घण्टे विलयन

चित्र ६८—सोफियोनी

रहता है, और फिर नीचे वाले में आ जाता है। चार पाँच सोफियोनी की भापों से गरम होने पर बोरिक ऐसिड के रवे पृथक् होने लगते हैं। अन्त में इन्हें सीसे के कड़ाहों में गरम करके पूरी तरह सुखा लिया जाता है।

(२) आजकल संसार का अधिकांश बोरिक ऐसिड दक्षिणी अमरीका और केलिफोर्निया में प्राप्त कैलसियम बोरेट से बनाया जाता है। कैलसियम बोरेट खनिज को महीन पीसते हैं, और पानी के साथ उबालते हैं। विलयन में सलफर द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित होती रहती है। ऐसा होने पर कैलसियम सलफाइड विलयन में घुला रह जाता है, और बोरिक ऐसिड का अवक्षेप आ जाता है।

$$Ca_2 B_6O_{11} + 2SO_2 + 9H_2 O = 2CaSO_3 + 6H_3BO_3 \downarrow$$

बोरिक ऐसिड के एकानताक्ष मणिभ श्वेत रंग के होते हैं। इनमें मोती की सी चमक होती है। ये भाप के साथ काफी वाष्पशील हैं। यह ठंडे पानी में कम विलेय पर गरम पानी में काफी घुलता है। १०० ग्राम पानी में १२° पर ३·७ ग्राम और उबलते पानी में २८·१ ग्राम। बोरिक ऐसिड का जलीय विलयन लिटमस के प्रति हलका सा अम्लीय होता है। हल्दी के साथ भूरा सा रंग देता है।

यदि ऑर्थो बोरिक ऐसिड को १००° तक गरम किया जाय तो मेटा-बोरिक ऐसिड बनता है और १६०° तक गरम करने पर पायरो (अथवा चतुः) बोरिक ऐसिड—

$$H_3BO_3 = H_2O + HBO_2 \cdot (१००^\circ)$$
$$4HBO_2 = H_2O + H_2B_4O_7 \; (१६०^\circ)$$

और अधिक गरम करने पर इसका फूला बनेगा और त्रिऑक्साइड रह जावेगा—

$$H_2B_4O_7 = H_2O + 2B_2O_3$$

इसका उपयोग औषधि में कीटाणुनाशक चूर्ण बनाने में होता है (जिसे बोरेसिक पाउडर कहते हैं)। इससे बोरिक लोशन (पानी में घोल कर) और बोरिक आइएटमेंट (वैसलीन या मोम में मिला कर) बनाते हैं। फल और तरकारियों के संरक्षण में भी इसका उपयोग था। पर सन् १६२५ से भोज्य पदार्थों के संरक्षण में इसका उपयोग निषिद्ध कर दिया गया है।

बोरिक ऐसिड काँच और मिट्टी के बर्तनों में लुक (glaze) के रूप में भी प्रयुक्त होता है।

मेटाबोरिक ऐसिड, HBO_2—यह ऑर्थो बोरिक ऐसिड को १००° तक कुछ देर गरम करने पर बनता है। यह श्वेत ठोस पदार्थ है जो १००° के नीचे ही स्थायी है, और ऊपर के तापक्रम पर यह विभाजित हो जाता है। इसको यदि पानी में घोलें तो यह ऑर्थो-ऐसिड ही हो जाता है—

$$HBO_2 + H_2O = H_3BO_3$$

पायरोबोरिक ऐसिड, $H_6B_4O_9$, ऑर्थो बोरिक ऐसिड को गरम करने पर बनता है।

$$4H_3BO_3 = H_6B_4O_9 + 3H_2O$$

यदि सुहागे ($Na_2B_4O_7$) को सोडियम कार्बोनेट के साथ गरम किया जाय तो सोडियम पायरोबोरेट बनता है।

$$Na_2B_4O_7 + 2Na_2CO_3 = Na_6B_4O_9 + 2CO_2$$

पायरोबोरिक ऐसिड भी पानी में घुल कर ऑर्थो-ऐसिड ही देगा।

$$H_6B_4O_9 + 3H_2O = 4H_3BO_3$$

सोडियम मेटाबोरेट, $NaBO_2 \cdot 4H_2O$—कास्टिक सोडा और बोरिक ऐसिड के योग से यह बनता है—

$$NaOH + H_3BO_3 = NaBO_2 + 2H_2O$$

सुहागे और कास्टिक सोडा के योग से भी बनता है—

$$2NaOH + Na_2B_4O_7 = 4NaBO_2 + H_2O$$

सुई के से इसके रवे होते हैं।

सोडियम चतु:बोरेट, सुहागा या बोरैक्स, $Na_2B_4O_7.10H_2O$— इसे सोडियम द्विबोरेट या पायरोबोरेट भी कहते हैं। इन ऐसिडों के नामकरण के संबन्ध में सब वैज्ञानिक एक मत नहीं हैं।

उत्तरी अमरीका की सूखी झीलों की भूमि में और भारतवर्ष के तिब्बतीय प्रदेश में यह पाया जाता है। इसे टिंकण कहते हैं। शुद्ध नाम टंकण है। पानी में घोल कर मणिभीकरण द्वारा इसके ठोस रवे प्राप्त कर लिये जाते हैं।

इटली के बोरिक ऐसिड को सोडा राख के साथ गरम करके भी सुहागा बनाया जाता है--

$$Na_2CO_3 + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 6H_2O + CO_2$$

कैलसियम बोरेट और सोडियम कार्बोनेट की विनिमय प्रतिक्रिया से भी बनता है—

$$Ca_2B_6O_{11} + 2Na_2CO_3 = 2CaCO_3 + Na_2B_4O_7 + 2NaBO_2$$

जब सुहागे के सब मणिभ विलयन में से पृथक् हो आवें, और सोडियम मेटा बोरेट रह जाय तो विलयन में कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर मेटाबोरेट भी सुहागे में परिणत हो जाता है—

$$4NaBO_2 + CO_2 = Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3$$

साधारण सुहागा—सफलकीय सुहागा—$Na_2B_4O_7.10H_2O$— इसके मणिभों में पानी के १० अणु होते हैं। इसके एकानताक्ष नीरंग मणिभ होते हैं। सुहागा ठंढे पानी में कम, पर गरम पानी में अच्छी तरह घुलता है। १०० ग्राम पानी में २१·५° पर २·८ ग्राम और १००° पर ५२·३ ग्राम निर्जल सुहागा घुलता है।

सुहागे को गरम करें तो इसका पानी निकलने लगता है, और फूला बन जाता है। यह बड़ी सी सफेद फुल्ली और गरम करने पर काँच के समान पारदर्शक हो जाती है। जैसा पहले कहा जा चुका है इस सुहागे के काँच में बहुत सी धातुओं के ऑक्साइड घुल कर रंग बिरंगे काँच देते हैं। इन रंगों को देख कर ताँबे, कोबल्ट, मैंगनीज, निकेल, आदि के लवणों की पहिचान की जा सकती है।

सुहागा फुल्लिका-परीक्षण (borax bead test)—प्लैटिनम तार के सिरे पर छोटा सा छल्ला बनाओ। इसे पानी में भिगो कर सुहागे पर रक्खो। जितना सुहागा छल्ले से चिपट जाय, बुन्सन ज्वाला में उसे गरम करके फुल्लिका बनाओ। यह फुल्लिका अन्त में गल कर काँच सी पारदर्शक

हो जायगी। इस सुहागे की फुल्लिका से लवण को छूओ। फुल्लिका को ज्वाला में रक्खो। ज्वाला का बाह्यतम नीरंग भाग उपचायक या "ऑक्सीकारक" ज्वाला कहलाता है, और भीतरी भाग अपचायक या "अवकारक" ज्वाला। यह देखो कि फुल्लिका का रंग दोनों प्रकार की ज्वालाओं में रखने पर गरम स्थिति में कैसा हो जाता है और बाहर निकाल कर ठंढा करने पर रंग कैसा रह जाता है। नीचे की सारणी में ये रंग दिये जाते हैं।

यौगिक में धातु	सुहागे की फुल्लिका का रंग			
	अपचायक ज्वाला में		उपचायक ज्वाला में	
	गरम	ठंढा	गरम	ठंढा
ताँबा	नीरंग	अपारदर्शक भूरा-लाल	नीला	नील-हरा
लोहा	बोतल का हरा रंग	बोतल का हरा रंग	भूरा-पीला	पीला
क्रोमियम	हरा	हरा	पीला	पीला-हरा
निकेल	धूसर	धूसर	बैंगनी	भूरा
मैंगनीज़	गोमद	बैंगनी	नीरंग	नीरंग
कोबल्ट	नीला	नीला	नीला	नीला

सुहागे की फुल्लिका में प्रतिक्रिया इस प्रकार होती है—

सुहागा, $Na_2B_4O_7$, गरम होने पर पारदर्शक फुल्लिका मेटाबोरेट की देता है—

$$Na_2B_4O_7 = 2NaBO_2 + B_2O_3 \text{ (पारदर्शक)}$$

यह मेटाबोरेट धातुओं के ऑक्साइडों के साथ उनके मेटाबोरेट देता है—

$$2NaBO_2 + CoO = Co(BO_2)_2 + 2Na_2O.$$

अथवा $Na_2B_4O_7 + CoO = 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2$

यह मेटाबोरेट सोडियम मेटाबोरेट में घुल कर ठोस विलयन (solid solution) देते हैं।

उपयोग—सुहागे का उपयोग चीनी मिट्टी के बर्तनों पर लुक फेरने में होता है। कम प्रसार का काँच तैयार करने में भी इसका प्रयोग होता है।

पायरेक्स काँच भी इसी की सहायता से तैयार किये जाते हैं। चश्मों के काँचों में भी इसका उपयोग है। चमड़ों की सफाई में भी सुहागा काम आता है। कागजों पर लुक फेरने में भी इसका महत्व है (१०० पौंड कैसीन

में १५ पौंड सुहागा मिला कर लुक बनाते हैं)। सुहागे के ८% विलयन में नीबू डुबोये जायँ तो सड़ने से बचे रह सकते हैं।

सोडियम परबोरेट, $NaBO_3 . 4H_2O$—यह परबोरिक ऐसिड का, जो मुक्तावस्था में नहीं मिलता, लवण है। ठंडे पानी में बोरिक ऐसिड अवलम्ब (suspend) करो और इसमें सोडियम परौक्साइड डालो। विलयन को थोड़ी देर रख छोड़ने पर "परबौरेक्स" नामक लवण के मणिभ मिलेंगे। इन मणिभों पर यदि हलके अम्ल की प्रतिक्रिया की जाय तो सोडियम परबोरेट, $NaBO_3, 4H_2O$ का अवक्षेप आवेगा।

$$Na_2O_2 + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_8 + 6H_2O.$$
$$Na_2B_4O_8 + HCl + 4H_2O = NaBO_3 + NaCl + 3H_3BO_3.$$

बेराइटीज व्यवसाय का उल्लेख करते समय इस लवण का जिसे $4NaBO_2 . H_2O_2, 3H_2O$ भी लिखा जाता है, वर्णन दिया जा चुका है। बेरियम परौक्साइड और फॉसफोरिक ऐसिड के योग से जो हाइड्रोजन परौक्साइड मिलता है, वह सुहागे के साथ सोडियम परबोरेट देता है—

$$Na_2B_4O_7 + 4H_2O_2 + 2NaOH + \text{पानी}$$
$$= 4NaBO_2 . H_2O_2 . 3H_2O$$

इसमें सुहागे के क्षारीय गुण और हाइड्रोजन परौक्साइड के उपचायक गुण विद्यमान हैं। दाँतों की सफाई में इस दृष्टि से इसका विशेष उपयोग है।

बोरेट का अनुमापन—सुहागा पानी के साथ इतना उदविच्छेदित होता है कि इसका विलयन फीनोलथैलीन के साथ चटक लाल रंग देता है। बोरिक ऐसिड आयनीकृत होने पर एकभास्मिक अम्ल की तरह प्रतिक्रिया देता है। बहुत सी ग्लिसारीन छोड़ कर इसे कास्टिक सोडा से अनुमापित किया जा सकता है।

सुहागे के हलके विलयन में फीनोलथैलीन द्वारा लाल रंग लाओ। अब इसमें यदि ग्लिसरीन छोड़ी जायगी तो लाल रंग उड़ जायगा। गरम करने पर यह रंग फिर आ जाता है—(**डंस्टन विधि,** Dunstan's)।

बोरेट का परीक्षण साधारणतया इस प्रकार कर सकते हैं। सूखे बोरेट में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड मिला कर प्याली में काँच की छड़ से टारो। अब इसमें थोड़ा सा एलकोहल डाल दो। बुन्सन ज्वाला से प्याली में एलकोहल जलाओ। ज्वाला का रंग यदि किनारे पर हरा हो, तो बोरेट को

सकता है। यह रंग एथिल बोरेट, $(BOC_2H_5)_2$, के जलने पर आया है। एथिल बोरेट ज्वलनशील गैस है।

$$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH \rightleftharpoons B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O$$

बोरन के निम्न ऑक्साइड—मोयसाँ के अमणिभीय बोरन में B_4O_3 ऑक्साइड की संभावना की जाती है। मेगनीशियम बोराइड को पानी से प्रभावित करके जो विलयन मिलता है उसे शून्य में सुखा कर फिर गरम करने पर B_2O_2 बनता है, ऐसी ट्रेवर्स (Travers) की धारणा है।

मेगनीशियम बोराइड और पानी के संपर्क से जो $Mg_3B_2(OH)_6$ यौगिक बनता है—

$$Mg_3B_2 + 6H_2O = Mg_3B_2(OH)_6 + 3H_2$$

उसे कई दिन अमोनिया के संपर्क में हाइड्रोजन के वातावरण में रखने पर जो विलयन मिलता है उसे शून्य में सुखाने पर एक ऑक्साइड, B_4O_5 बनता है। यह पीला-भूरा पदार्थ है। इसी प्रकार बोरन के और भी निम्न ऑक्साइड बनते हैं।

बोरन हाइड्राइड—कार्बन, सिलिकन और जर्मेनियम के समान बोरन भी अनेक हाइड्राइड देता है। सब से पहला संतृप्त हाइड्राइड BH_3 तो संदिग्ध है। बोरन हाइड्राइड बहुधा मेगनीशियम बोराइड और ऐसिडों के योग से बनते हैं। मेगनीशियम चूर्ण को बोरन त्रिऑक्साइड के साथ गरम करने पर मेगनीशियम बोराइड बनता है।

$$6Mg + B_2O_3 = Mg_3B_2 + 3MgO$$

इस बोराइड को फॉसफोरिक ऐसिड या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से प्रतिकृत करते हैं। जो गैसें निकलती हैं, उन्हें द्रव हवा के द्वारा ठंडा किया जाता है। भिन्न भिन्न तापक्रमों पर आंशिक स्रावण करने से B_2H_6, B_4H_{10}, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$, B_5H_9, B_6H_{12} आदि अनेक हाइड्राइड प्राप्त होते हैं। B_4H_{10} का क्वथनांक १८°, और द्रवणांक–११६.७° है। B_6H_{10} का द्रवणांक –६५.१° है। B_4H_{10} शीघ्र ही विभाजित होकर B_2H_6 और हाइड्रोजन देता है। B_2H_6 को द्विबोरेन (diborane) कहते हैं। यह पानी और चिकनाई के अभाव में काफी स्थायी है।

द्विबोरेन अमोनिया के दो अणुओं से संयुक्त होकर **द्विबोरेन का द्विअमोनियेट** देता है जिसका सूत्र $B_2H_6(NH_3)_2$ है। यह यौगिक गरम करने पर एक यौगिक $B_3N_3H_6$ देता है। स्टॉक और पोलेंड (Stock and

Poland, १९२६) ने इसका नाम **बोरेज़ोल** रक्खा है और बैंज़ीन का एलेक्ट्रोनिक समावयव होने के कारण इसे अकार्बनिक बैंज़ीन भी कहते हैं।

बैंज़ीन और बोरेज़ोल में कितनी समानता है, यह नीचे दिये हुए अंकों से स्पष्ट है—

गुण	बैंज़ीन C_6H_6	बोरेज़ोल या अकार्बनिक बैंज़ीन, $B_3N_3H_6$
एलेक्ट्रोन संख्या	४२	४२
अणुभार	७८	८०
क्थनांक	३ ३° K	३२८°K
द्रवणांक	२७९°K	२७५°K
क्थनांक पर घनत्व	०.८१	०.८१
पृष्ठ तनाव	३१	३१.१
परायतनिक	२०६	२०८
C-C दूरी	१·४२A˚	—
B-N दूरी	—	१·४४ A˚

बोरन फ्लोराइड, BF_3—यह कैलसियम फ्लोराइड, सलफ्यूरिक ऐसिड और बोरन त्रिऑक्साइड के योग से बनता है—(उसी तरह जैसे बालू, फ्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड से SiF_4)—

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F .$$

$$B_2O_3 + 3H_2F_2 = 3H_2O + 2BF .$$

बोरन को फ्लोरीन में गरम करने पर भी यह बनता है। यह नीरंग धूमवान गैस है। पानी के साथ यह बड़ी उत्सुकता से संयुक्त होती है और **हाइड्रोफ़्लोबोरिक ऐसिड, HBF_4**, बनता है।

$$8BF_3 + 4H_2O = H_2B_2O_4 + 6HBF_4.$$

मेटा बोरिक ऐसिड

अथवा

$$4BF_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + 3HBF_4.$$

ऑर्थोबोरिक ऐसिड

(यह प्रतिक्रिया SiF_4 और पानी की प्रतिक्रिया के समान है जिसमें हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड, और सिलिसिक ऐसिड बनते हैं)

हाइड्रोफ्लोबोरिक ऐसिड का सोडियम लवण, $NaBF_4$, भी बनाया जा सकता है। यह सोडियम हाइड्रोजन फ्लोराइड और बोरिक ऐसिड से बनता है—

$$H_3BO_3 + 2NaHF_2 = NaBF_4 + NaOH + 2H_2O.$$

इन्हें सोडियम फ्लोराइड और बोरन फ्लोराइड का योगजात (addi-ive) यौगिक मानना चाहिये।

इनमें बोरन की संयोज्यता ५ नहीं, ४ ही है।

$$BF_3 + :\ddot{F}: + Na^+ \rightarrow \left[BF_4 \right]^- + Na^+.$$

ये लवण विलयन में आयनित होने पर BF_4^- आयन देते हैं।

बोरन त्रिक्लोराइड, BCl_3—बेरवा बोरन को गरम करके क्लोरीन के संसर्ग में लाया जाय तो यह यौगिक बनता है। यह नीरंग गैस है जिसका क्वथनांक १२·५° और द्रवणांक–१०७° है, और घनत्व १·४।

यह बोरन त्रिऑक्साइड, और कोयले के मिश्रण को गरम करके क्लोरीन द्वारा प्रतिकृत करके भी बनाया जा सकता है—

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO.$$

बोरन त्रिऑक्साइड और फॉसफोरस पंचक्लोराइड को बन्द नली में १५०° तक गरम करके भी यह बनता है—

$$B_2O_3 + 3PCl_5 = 2BCl_3 + 3POCl_3.$$

पानी के संसर्ग में यह उदविच्छेदित होकर बोरिक ऐसिड देता है।

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl.$$

इसे द्रव अमोनिया में प्रवाहित करें तो –२३° पर बोरन एमाइड, $B(NH_2)_3$, और 0° पर बोरन-इमाइड, $B_2(NH)_3$ बनते हैं।

बोरन ब्रोमाइड, BBr_3—यह बोरिक ऑक्साइड, ब्रोमीन और कार्बन के संसर्ग से क्लोराइड के समान बनता है—

$$B_2O_3 + 3C + 3Br_2 = 2BBr_3 + 3CO.$$

इस नीरंग गाढ़े द्रव का द्रवणांक –४६° और क्वथनांक ९०·१°/७४० mm. है।

बोरन आयोडाइड, BI_3—यह बोरन त्रिक्लोराइड और हाइड्रो-आयोडिक ऐसिड के योग से गरम नली में बनता है—

$$BCl_3 + 3HI = BI_3 + 3HCl.$$

इसके सफेद पत्राकार रवे होते हैं जिनका क्वथनांक २१०° और द्रवणांक ४३° है। पानी के योग से इसका भी उदविच्छेदन हो जाता है।

$$BI_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HI.$$

बोरन सलफाइड, B_2S_3 और B_2S_5—गन्धक और अमणिभीय बोरन को श्वेत ताप पर गरम करने पर B_2S_3 बनता है। तप्त बोरन ऑक्साइड और कार्बन मिश्रण पर कार्बन द्विसलफाइड की वाष्पें प्रवाहित करके भी बनाया जा सकता है।

$$2B_2O_3 + 3CS_2 + 3C = 2B_2S_3 + 6CO.$$

इसके श्वेत मणिभ सुई के आकार के होते हैं, जिनका द्रवणांक ३१०° है।

बोरन त्रिसलफाइड को गन्धक के साथ (कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर) बोरन पंचसलफाइड प्राप्त होता है जो श्वेत मणिभीय पदार्थ है। इसका द्रवणांक ३९०° है।

बोरन नाइट्राइड, B.N.—(१) जैसा पहले कहा जा चुका है, यह बोरन को नाइट्रोजन में श्वेत ताप पर गरम करने पर मिलता है। (२) दूसरी विधि इससे अच्छी यह है कि शुष्क अमोनियम क्लोराइड को पूर्णतः निर्जल सुहागे के साथ प्लैटिनम मूषा में रक्त तप्त किया जाय।

$$Na_2B_4O_7 + 4NH_4Cl = 4BN + 2NaCl + 2HCl + 7H_2O$$

अथवा

$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl = 2BN + 2NaCl + B_2O_3 + 4H_2O$$

इस प्रतिक्रिया में बने सभी पदार्थ पानी या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाते हैं, पर बोरन नाइट्राइड नहीं घुलता। इस प्रकार इसे दूसरों से अलग किया जा सकता है।

(३) बोरन जब नाइट्रिक ऑक्साइड में जलता है, तब भी बोरन नाइट्राइड बनता है।

$$5B + 3NO = 3BN + B_2O_3$$

(४) जब बोरन त्रिऑक्साइड को पोटैसियम सायनाइड या मरक्यूरिक सायनाइड के साथ तपाते हैं, तब भी नाइट्राइड बनता है—

$$B_2O_3 + 2KCN = 2BN + 3CO + K_2O$$

$$B_2O_3 + Hg(CN)_2 = 2BN + CO + CO_2 + Hg$$

यह श्वेत चूर्ण है जो तपा कर गलाया नहीं जा सकता। इस पर खनिजाम्लों, क्षारों और क्लोरीन का रक्ततप पर भी कोई प्रभाव नहीं पड़ता। पोटाश के साथ गलाये जाने पर यह विभाजित हो जाता है—

$$BN + 3KOH = K_3BO_3 + NH_3$$

बोरन नाइट्राइड पर ठंढे या गरम पानी का असर नहीं होता, पर यदि भाप के प्रवाह में गरम करें तो अमोनिया निकलती है—

$$BN + 3HOH = H_3BO_3 + NH_3$$

यह हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घुल कर अमोनियम बोरोफ़्लोराइड देता है—

$$BN + 4HF = NH_4BF_4$$

इसी प्रकार पोटैसियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर पोटैसियम -सायनेट देगा—

$$BN + K_2CO_3 = KBO_2 + KCNO$$

ऐल्यूमीनियम, Al

[Aluminium]

हमारे देश में ऐल्यूमीनियम धातु का प्रचार तो इसी युग में हुआ है पर इसके यौगिक, फिटकरी, से तो परिचय बहुत पुराना है। फिटकरी पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सलफेट है। इसके मणिभ ऑक्साइड, लाल और नीलम, सदा से मूल्यवान समझे जाते रहे हैं। ऐल्यूमिना और चूने का अन्तर तो १८ वीं शताब्दी में ही स्पष्ट मालूम हो गया था, सन् १८२४ में ओरस्टेड (Oersted) ने और सन् १८२७ में वूह्लर (Wohler) ने सबसे पहले ऐल्यूमीनियम धातु तैयार की। सन् १८५४ में बुन्सन (Bunsen) और डेविल (Deville) ने गलित ऐल्यूमीनियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से शुद्ध धातु बनायी। सन् १८८६ से यह व्यापारिक मात्रा में विद्युत् विधि से तैयार की जाने लगी और तब से इसका व्यवसाय उत्तरोत्तर बढ़ता ही जा रहा है। इस युग की तैयार की गयी धातुओं में इसका उपयोग सब से अधिक है।

अयस्क—भूमि पृष्ठ पर ऐल्यूमीनियम के यौगिक बहुत पाये जाते हैं। इन यौगिकों में सबसे अधिक मात्रा ऐल्यूमीनियम सिलिकेट की है जैसे **फेल्सपार** (felspar) में यह पोटैसियम और कैलसियम सिलिकेटों के साथ पाया जाता है। इसके मुख्य अयस्क ये हैं--

क्रायोलाइट—$AlF_3.\ 3NaF$ (cryolite)

बौक्साइट—$Al_2O_3.\ 2H_2O$ (bauxite)

एलुनाइट—$K_2O.\ 3Al_2O_3.\ 4SO_3.\ 6H_2O$ (alunite)

ल्यूसाइट—$K_2O.\ Al_2O_3.\ 4SiO_2$ (leusite)

कोरंडम—Al_3O_3 (corundum)

वेवेलाइट—$AlPO_4.\ 2Al\ (OH)_3.\ 9H_2O$ (wavellite)

इन सब में **बौक्साइट** (bauxite) सब से अधिक उपयोग का है। अधिकतर इसी से धातु तैयार की जाती है। हमारे देश में कटनी (ज़िला जबलपुर), बेलगांव, कपद्वंज (खैरा के निकट गुजरात में) और कुछ उड़ीसा की रियासतों में यह पाया जाता है।

बौक्साइट में Al_2O_3 (२०.२३ %), पानी (२५.४ %), और कुछ अंश टाइटेनिया (TiO_2), सिलिका (SiO_2) और फेरिक ऑक्साइड के भी होते हैं। इसका उपयोग फिटकरी बनाने में भी थोड़ा बहुत होता है। इससे घर्षक चूर्ण (abrasive) भी बनाये जाते हैं। इसका उपयोग अग्निजित अगलनीय पदार्थों के बनाने में भी होता है जिनसे भट्ठियों पर अस्तर किया जाता है। सीमेंट में भी काम आता है।

बौक्साइट से ऐल्यूमीनियम उन्हीं देशों में तैयार किया जाता है जिनमें बिजली सस्ती है। हमारे देश में बौक्साइट है तो बहुत (सन् १९३७ में ९५५८ टन जबलपुर और खैरा की खानों से निकला) पर बिजली सस्ती न होने के कारण यह विदेश भेजा जाता रहा है।

धातुकर्म—बौक्साइट से ऐल्यूमीनियम तैयार करने की विधि के तीन अंग हैं--

(१) बौक्साइट का शोधन—४ टन खनिज के लिये ८०० पौंड सोडियम कार्बोनेट, ६०० पौंड चूने का पत्थर और २½ टन कोयला चाहिये।

(२) शोधित बौक्साइट का निस्तापन—यह काम घूर्णक भट्ठी में होता है, जिससे इसका सब पानी निकल जाय।

(३) पूर्णतः निर्जल किये गये बौक्साइट का विद्युत् विधि से अपचयन। यदि आवश्यकता हो तो इस प्रकार से प्राप्त धातु का फिर संशोधन कर लिया जाता है।

(१) बौक्साइट का शोधन—हौल(Hall) की विधि—अयस्क को पहले सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाते हैं। ऐसा करने से सोडियम ऐल्यूमिनेट बनता है जो विलेय है। लोहे का ऑक्साइड और सिलिका रह जाते हैं—

$$Al_2O_3 . 2H_2O + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + 2H_2O + CO_2$$

गले हुये मिश्रण को पानी से खलभलाते हैं, फिर विलयन को छान लेते हैं। छने विलयन में ५५° पर कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह से फिर ऐल्यूमिना अवक्षिप्त कर लेते हैं—

$$2NaAlO_2 + 3H_2O + CO_2 = Al_2O_3 . 3H_2O + Na_2CO_3$$

इस अवक्षेप को छान कर फिर सुखा लेते हैं।

बायर (Baeyer's) विधि—इसका प्रयोग जर्मनी में होता है। बौक्साइट को औटोक्लेव में कास्टिक सोडा के साथ कुछ घंटे गरम करते हैं। ऐसा करने पर ऐल्यूमिना घुल जाता है, पर अन्य अशुद्धियों की तलछट रह जाती है।

$$Al_2O_3 . 2H_2O + 2NaOH = 2NaAlO_2 + 3H_2O$$

इसे छान लेते हैं। छने विलयन में थोड़ा सा ताज़ा अवक्षेप किया ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड डाल कर खूब खलभलाते हैं। ऐसा करने पर ऐल्यूमिनेट का उदविच्छेदन हो जाता है।

$$NaAlO_2 + 2H_2O = NaOH + Al(OH)_3$$

इसे छान लेने पर जो कास्टिक सोडा निस्यन्द में आ जाता है, उसका फिर उपयोग कर लेते हैं।

सरपेक (Seapeck's) विधि—जिस बौक्साइट में सिलिका बहुत हो, उसमें इसका उपयोग होता है। अयस्क को कोयले के मिश्रण के साथ नाइट्रोजन के प्रवाह में गरम करते हैं—

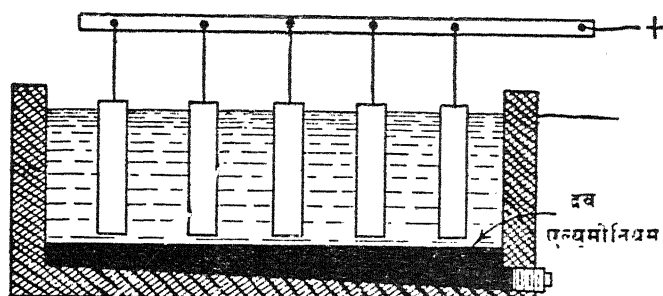
$$Al_2O_3 . 2H_2O + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO + 2H_2O.$$

इस प्रकार जो ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड बना उसका फिर उदविच्छेदन किया जाता है—

$$2AlN + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 2NH_3$$

इस अवक्षेप को छान कर सुखा लिया जाता है।

इस प्रकार इन तीनों विधियों में से किसी का भी उपयोग करने पर शुद्ध ऐल्यूमिना ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) मिल जाता है।

(२) **शुद्ध बौक्साइट का निस्तापन** (Calcination)—ऐल्यूमीनियम धातु प्राप्त करने के लिये जल से रहित बौक्साइट की आवश्यकता है। ऊपर की विधि में ऐल्यूमिना बना उसमें पानी रहता है। इसको १५००° तापक्रम पर उसी प्रकार की घूर्णक भट्टी में, जैसी सीमेंट बनाने में प्रयोग होती है, तपाते हैं। ऐसा करने पर इसका पानी सब निकल जाता है।

चित्र ६६—ऐल्यूमीनियम विद्युत् भ्राष्ट्र

(३) **निर्जल बौक्साइट का विद्युत विच्छेदन द्वारा अपचयन**—बिलकुल सूखे निर्जल ऐल्यूमिना को गले हुये क्रायोलाइट में (सोडियम ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड, AlF_3, $3NaF$ या Na_3AlF_6 में) घोला जाता है। द्रावण भट्टी (smelting furnace) आयताकार खुले हौज ऐसी होती है जो इस्पात की चादर की बनी रहती है। यह १२ फुट × ४ फुट × २½ फुट आकार की होती है। इसके अन्दर की तरफ अग्निजित ईंटों का अस्तर होता है, और अस्तर में ही १ फुट मोटी तह कार्बन मिश्रण की होती है। कार्बन अस्तर के पैंदे में ही ढलवाँ लोहे के छड़ बिजली की धारा लाने के लिये लगे होते हैं। भट्टी में जो कार्बन का अस्तर है वह कैथोड (ऋणाग्र) का काम करता है। एनोड भी पेट्रोलियम या शेलतैल को जलाने पर बने कार्बन के होते हैं।

ऐल्यूमिना-क्रायोलाइट विलयन में ऐनोड डुबोये जाते हैं। बीच बीच में आवश्यकता पड़ने पर क्रायोलाइट का चूरा और छोड़ते रहते हैं। सब ऐनोड एक डंडी में बंधे होते हैं, और सब ठीक स्थान पर स्थिर रक्खे जाते हैं। तापक्रम १०००° के निकट रक्खा जाता है।

प्रतिक्रिया में ऐल्यूमिना का ऑक्सीजन ऐनोड के कार्बन से संयुक्त हो जाता है और कार्बन एकौक्साइड और द्विऑक्साइड गैसें बनती हैं। ऐल्यूमीनियम धातु हौज़ में नीचे बैठ जाती है।

हम इस प्रतिक्रिया को इस प्रकार भी समझ सकते हैं—पहले क्रायोलाइट का विद्युत् विच्छेदन होता है—

AlF_3

↙ ↘

कैथोड पर   एनोड पर

$Al \leftarrow Al^{+++} \quad 3F^{-} \rightarrow F$

धातु

एनोड पर जो फ्लोरीन गैस निकली वह ऐल्यूमिना से प्रतिकृत हुई—

$$2Al_2O_3 + 12F = 4AlF_3 + 3O_2$$

और ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड फिर बना। इसका फिर विद्युत्विच्छेदन हुआ, और ऐल्यूमीनियम धातु बनी। यह क्रम चलता रहा।

जो ऑक्सीजन निकला वह ऐनोड के कार्बन के साथ संयुक्त हो गया—

$$4C + 3O_2 \rightarrow 2CO + 2CO_2$$

ऐल्यूमीनियम धातु का संशोधन—संशोधक सैल में गले हुये ३ स्तर होते हैं। पहला स्तर सब से नीचे का ऐल्यूमीनियम-ताँबे की मिश्रधातु का होता है। यह **ऐनोड** हुआ। बीच के स्तर में क्रायोलाइट और बेरियम फ्लोराइड गला हुआ होता है। सब से ऊपर का स्तर पिघली अशुद्ध ऐल्यूमीनियम धातु का (जिसका शोधन करना है) होता है। यह **कैथोड** हुआ। विद्युत्-विच्छेदन करने पर कैथोड का ऐल्यूमीनियम तो विलयन में चला जाता है और उतना ही शुद्ध ऐल्यूमीनियम एनोड पर जमा हो जाता है।

धातु के गुण—ऐल्यूमीनियम श्वेत धातु है। ऊपर से खुरचने पर भीतर उसमें अच्छी चमक दिखायी देती है। पर थोड़ी देर में इस पर ऑक्साइड की फिर तह जम जाती है, और यह मैली दिखायी पड़ने लगती है।

चित्र ७०—ऐल्यूमीनियम संशोधन

यह धातु काम में आने वाली अन्य धातुओं की अपेक्षा अधिक हलकी है और इसलिये हलकी मशीनों के पुर्जे बनाने में इसका उपयोग होता है। मोटर गाडियां और हवाई जहाजों के विशेष काम की है। यह ताप और बिजली की अच्छी चालक है। ऑक्साइड की तह जम जाने के कारण यह सोल्डर के काम की नहीं है। इसके व्यवहार में हमेशा ऑक्सीजन की धौंकनी या विद्युत् चाप का प्रयोग करते हैं।

स्वच्छ चमकता ऐल्यूमीनियम हवा में रख छोड़ने पर आरंभ में तो बहुत शीघ्र उपचित या ऑक्सीकृत होता है, पर जब इस पर ऑक्साइड की महीन सी तह जमा हो जाती है, तो फिर उपचयन या ऑक्सिकरण रुक जाता है। इस कारण हवा या ऑक्सीजन का प्रभाव ऐल्यूमीनियम पर कम ही होता है। ऐल्यूमीनियम का महीन चूरा (या रज) हवा में गरम करने पर जल उठता है और ऑक्साइड बनते समय बहुत गरमी पैदा होती है, और तेज रोशनी भी निकलती है।

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

क्लोरीन के वातावरण में गरम किये जाने पर ऐल्यूमीनियम क्लोराइड और ब्रोमीन के योग से उसी प्रकार ऐल्यूमीनियम ब्रोमाइड बनता है—

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$$
$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$$

ऐल्यूमीनियम पर पानी का प्रभाव तभी पड़ सकता है जब इसके ऊपर से ऑक्साइड की तह को दूर करने का कोई प्रबन्ध हो। अगर इस धातु की चादर या छड़ को ऊपर से खुरच डाला जाय और फिर इस पर पारा या मरक्यूरिक नाइट्रेट घोटा जाय, तो इस प्रकार जो ऐल्यूमीनियम संरस बनता है, वह ठंढे तापक्रम पर ही पानी का विच्छेदन कर देता है—

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

ऐल्यूमीनियम के बर्तनों में पानी देर तक उबालते समय जो सफेद परत सा या मैल सा आता है वह भी ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड है।

ऐल्यूमीनियम पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, और दूसरे हैलोजन ऐसिडों की प्रतिक्रिया शीघ्र होती है और हाइड्रोजन निकलता है—

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$
$$2Al + 6HBr = 2AlBr_3 + 3H_2$$

पर नाइट्रिक ऐसिड और सलफ्यूरिक ऐसिड का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर कुछ प्रभाव अवश्य होता है, और गन्धक द्विऑक्साइड निकलता है।

ऐल्यूमीनियम पर क्षारीय विलयनों का शीघ्र प्रभाव पड़ता है और ऐल्यूमिनेट बनता है, एवं हाइड्रोजन मुक्त होता है—

$$2NaOH + 2Al + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2$$

बहुत सी धातुओं के लवणों के विलयन में ऐल्यूमीनियम धातु डालने पर वे धातुएँ मुक्त हो जाती हैं और ऐल्यूमीनियम विलयन में चला जाता है—

$$3CuCl_2 + 2Al = 3Cu + 2AlCl_3$$

गोल्डश्मिट (Goldschmidt) की ऐल्यूमिनो-तापन विधि, (thermit process)—ऊँचे तापक्रम पर ऐल्यूमीनियम ऑक्सीजन से युक्त यौगिक से उग्र प्रतिक्रिया करता है। इस आधार पर तापन विधि द्वारा अनेक धातुयें तैयार की जाने लगी हैं। मान लो कि हमें क्रोमियम तैयार

करना है। क्रोमियम ऑक्साइड और ऐल्यूमीनियम के चूरे के मिश्रण को अग्निजित पदार्थ की मूषा में रखते हैं। मिश्रण में मेगनीशियम के फीते का एक सिरा दाब देते हैं। मेगनीशियम के फीते में आग लगाने पर मिश्रण के चूरे में भी आग लग जाती है और बहुत ज़ोरों की प्रतिक्रिया होती है। इतनी गरमी निकलती है कि मिश्रण

चित्र ७१—तापन सफेद धधकने लगता है।

प्रतिक्रिया $Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$

जो क्रोमियम धातु बनती है, वह मूषा की पेंदी पर बैठ जाती है। ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड की कठोर तह ठंढा होने पर ऊपर जम जाती है।

फेरिक ऑक्साइड से लोहा भी इसी प्रकार बना सकते हैं—

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$$

मैंगनीज़, टंगस्टन आदि धातुओं को तैयार करने में गोल्डश्मिट की यह "ऐल्यूमिनो-तापन" (alumino-thermit) विधि बड़ी सफल हुई है।

ऐल्यूमीनियम चूर्ण, लोहे के ऑक्साइड, और इस्पात के चूरे के मिश्रण का नाम "थर्माइट" है। यदि इसे उपर्युक्त विधि द्वारा दाग़ा जाय तो २५००° तापक्रम पैदा होता है, और इस्पात-द्रव मिलता है। इसका उपयोग जोड़ाई में अर्थात् मुलम्मा करने में होता है।

मिश्रधातु—ऐल्यूमीनियम ब्रौंज़ (काँसा) एक प्रसिद्ध मिश्रधातु है जिसमें ३–१० प्रतिशत ऐल्यूमीनियम, और शेष ताँबा होता है। यह बहुत मजबूत होती है। समुद्र के पानी का इस पर असर नहीं होता, अतः इसका उपयोग जहाजों में होता है।

ऐल्यूमीनियम टांका या झाल (सोल्डर)—यह २·२५% ऐल्यूमीनियम, ०·७५ प्रतिशत फॉसफोर टिन, १७ % जस्ता, और ८० % टिन के योग से बनता है। यदि टाँका देकर ऐल्यूमीनियम में जुड़ाई करनी हो तो धातु के दोनों टुकड़ों को ६००° तक गरम करो, और उन पर यह ऐल्यूमीनियम टाँके का मिश्रण लगाओ, और फिर दोनों टुकड़ों को ज़ोर से दबा दो।

ऐल्यूमिना, या ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड, Al_2O_3—ऐल्यूमीनियम का यही एक ऑक्साइड निश्चय पूर्वक प्राप्त हो सका है। कोरंडम इसी का शुद्ध नीरंग मणिभ है। नीलम, लाल, टोपाज़ आदि मणिभ इसके रंगीन रूप हैं,

और मूल्यवान समझे जाते हैं। इसका एक अशुद्ध रूप **एमरी** (emery) नाम से विख्यात है जिसका चूर्ण घर्षक के रूप में प्रयुक्त होता है।

बौक्साइट आदि अयस्कों में यह ऑक्साइड जल के अणुओं से संयुक्त मिलता है। ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को तपा कर अथवा अमोनियम फिटकरी को गरम करके भी यह बनाया जा सकता है—

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O \uparrow$$

$$(NH_4)_2SO_4, Al_2(SO_4)_3, 24H_2O$$
$$= (2NH_3 + 25H_2O + 4SO_3) \uparrow + Al_2O_3$$

ऐल्यूमिना को ऑक्सी-हाइड्रोजन ज्वाला में गलाया जा सकता है, ठंढा होने पर इसमें से छोटे मणिभ पृथक् होते हैं जो **कोरंडम** ही हैं। यदि इन्हें आयरन, क्रोमियम या कोबल्ट ऑक्साइड के सूक्ष्मांशों द्वारा रंग दिया जाय तो ये नीलम और लाल बन जायँगे। (२·५% Cr_2O_3 से लाल, और १·५% Fe_3O_4 + ०·५% TiO_2 से कृत्रिम नीलम बनते हैं)।

ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड बड़ा ही स्थायी पदार्थ है। एक बार जोरों से तपा देने पर यह बड़ी कठिनता से ही हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुलता है। पर कास्टिक क्षारों के साथ आसानी से गल कर विलेय ऐल्यूमिनेट देता है—

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$$

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को गरम करने पर जो ऐल्यूमिना मिलता है उसमें पानी की अनिश्चित मात्रा रहती है—$Al_2O_3 . xH_2O$

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड, $Al(OH)_3$ या $AlO(OH)$ अथवा हाइड्रस ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड—ऐल्यूमीनियम लवण के विलयन में यदि अमोनिया का विलयन छोड़ा जाय तो हलका श्लिष (जिलेटिनस) अवक्षेप आता है जो संभवतः हाइड्रौक्साइड का है—

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

ताज़ा अवक्षेप तो अम्लों में आसानी से घुल जाता है, पर पुराना पड़ने पर इसकी विलेयता कम हो जाती है।

यह कास्टिक सोडा विलयन में तो घुलता है पर अमोनिया विलयन में नहीं; घुलने पर ऐल्यूमिनेट बनता है—

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप में बहुत से रंग और श्लेष (कोलायडोय) पदार्थ अधिशोषित (adsorb) हो जाते हैं। इसलिये फिटकरी और ऐल्यूमीनियम के अन्य लवणों का उपयोग वर्णबन्धकों (mordants) की तरह किया जाता है। कपड़े को पहले ऐल्यूमीनियम लवण जैसे ऐसीटेट के हलके विलयन में तर करो, और फिर इसे अमोनिया के गरम विलयन में रक्खो। कपड़े के सूत पर ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त हो जायगा। अब इस कपड़े को किसी रंग में (जैसे मजीठ के विलयन में) डुबोयें तो कपड़े पर रंग पक्का चढ़ेगा। वर्णबन्धकों के अभाव में बहुधा रंग कच्चे रह जाते हैं जो धोने पर छूट जाते हैं।

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड की सहायता से जल-अभेद्य कपड़ा भी तैयार किया जाता है। कपड़े को पहले ऐल्यूमीनियम ऐसीटेट के विलयन में रखते हैं, और फिर इसे भाप में रखते हैं। ऐसा करने से ऐल्यूमीनियम लवण का उदविच्छेदन हो जाता है, और ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड कपड़े के छिद्रों में भर जाता है। इस प्रकार तैयार कपड़े का उपयोग बरसाती के रूप में करते हैं।

ऐल्यूमीनियम परौक्साइड, Al_2O_4—ऐल्यूमिना के अवक्षेप को ३०% कास्टिक पोटाश के विलयन में घोलो, फिर इसमें ३०% H_2O_2 का विलयन आधिक्य में डालो। ऐसा करने पर जो ऐल्यूमिना का अवक्षेप आता है, उसमें थोड़ा सा ऐल्यूमीनियम परौक्साइड भी होता है।

ऐल्यूमिनेट—यह कहा जा चुका है कि ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप कास्टिक क्षारों के विलयन में भी घुलता है, और ऐल्यूमिनेट बनते हैं। इसको इस प्रकार समझना चाहिये।

$$Al^{+++} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \text{ या } H_3AlO_3 \rightleftharpoons$$
$$H^+ + H_2AlO_3^- \rightleftharpoons H^+ + AlO_2^- + H_2O$$

इस प्रकार कास्टिक सोडा के साथ—

$$H^+ + AlO_2^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + AlO_2^- + H_2O$$
$$= NaAlO_2 + H_2O$$

सोडियम एल्यूमिनेट बनता है। यह Na_3AlO_3 रूप में (जैसे सोडियम ज़िंकेट, Na_2ZnO_2 होता है) नहीं पाया जाता।

$$Al\begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix} \rightleftharpoons H_2O + Al \begin{matrix} // O \\ \backslash OH \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} Al \begin{matrix} // O \\ \backslash ONa \end{matrix}$$

ऐल्यूमिनेट

ऐल्यूमिनेट को इसलिये मेटा-ऐल्यूमिनेट कहना चाहिये। ये ऐल्यूमिनेट उदविच्छेदित होकर ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड देते हैं—

$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons NaOH + Al(OH)_3$$
$$\rightleftharpoons Na^+ + OH^- + Al(OH)_3$$

इस प्रकार उन्हें ऐसिडों से अनुमापित (titrate) किया जा सकता है।

सोडियम ऐल्यूमिनेट के विलयन को यदि अमोनियम क्लोराइड के साथ गरम किया जाय तो भी ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आवेगा—

$$NaAlO_2 + NH_4Cl + H_2O = NH_3 + NaCl + Al(OH)_3$$

इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग प्रयोग रसायन में करते हैं।

अन्य तत्त्वों के भी ऐल्यूमिनेट तैयार किये जा सकते हैं। ऐल्यूमिना को कोबल्ट नाइट्रेट के साथ तपाने पर कोबल्ट ऐल्यूमिनेट बनता है जिसे थेनार्ड ब्लू (Thenard's blue) कहते हैं।

$$Co(NO_3)_2 + Al_2O_3 = Co(AlO_2)_2 + N_2O_3 + NO_2$$

प्रकृति में अनेक खनिज ऐल्यूमिनेटों के रूप में मिलते हैं। जैसे **स्पाइनल,** $Mg(AlO_2)_2$—मेगनीशियम ऐल्यूमिनेट।

ऐल्यूमीनियम आयन के सामान्य गुण—ऐल्यूमीनियम लवण पानी में घुल कर ऐल्यूमीनियम आयन देते हैं जिसकी संयोज्यता ३ है—

$$AlCl_3 \rightleftharpoons Al^{+++} + 3Cl^-$$

हलके विलयनों में, और ऐसिड के अभाव में ये लवण उदविच्छेदित भी हो जाया करते हैं और ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का या तो श्लैष विलयन मिलता है, या यह अवक्षिप्त हो जाता है—

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HCl$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड भी साथ में अधिक पड़ा हो तो लवण का उदविच्छेदन नहीं होता।

सभी ऐल्यूमीनियम लवण अमोनिया के साथ हाइड्रौक्साइड का सफेद श्लिष (जिलेटिनीय) अवक्षेप देते हैं—

$$Al^{+++} + 3OH^{-} = Al(OH)_3 \downarrow$$

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का विलेयता गुणनफल [Al] [OH]^3 = ३·७ × १०$^{-१५}$ है। अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में भी अमोनिया से यह अवक्षेप आ जाता है। जैसा कहा जा चुका है, यह अवक्षेप कास्टिक सोडा के आधिक्य में विलेय है, और विलयन में यदि बहुत सा अमोनियम क्लोराइड डाल कर फिर गरम किया जाय, तो अवक्षेप आ जाता है।

ऐल्यूमीनियम क्लोराइड, $AlCl_3$—ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय, और विलयन को सुखाया जाय तो ऐल्यूमीनियम क्लोराइड मिलेगा—

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

पर यह ऐल्यूमीनियम क्लोराइड सजल है। इसमें से पानी दूर करना कठिन होता है।

निर्जल ऐल्यूमीनियम क्लोराइड बनाना हो तो ऐल्यूमीनियम धातु के चूर्ण को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस के प्रवाह में गरम करना चाहिये।

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$

पर इससे भी अच्छी विधि यह है कि ऐल्यूमिना, Al_2O_3, और कार्बन के मिश्रण को क्लोरीन के प्रवाह में गरम किया जाय।

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$$

चित्र ७२—निर्जल ऐल्यूमीनियम क्लोराइड बनाना

२०००° के नीचे ऐल्यूमिना न तो अकेले कार्बन से विभाजित होता है, और न क्लोरीन से, पर दोनों के साथ प्रयोग से यह प्रतिक्रिया होती है।

निर्जल लवण सफेद ठोस पदार्थ है जिसका २००° के नीचे ऊर्ध्वपातन होता है। कम तापक्रमों पर वाष्प घनत्व यदि निकाला जाय तो उसके आधार पर ऐल्यूमीनियम क्लोराइड का अणु Al_2Cl_6 ठहरता है। इसे या तो स्वयं-संकीर्ण यौगिक (auto-complex) माना जा सकता है—

$$2AlCl_3 \rightleftharpoons Al_2Cl_6 \rightleftharpoons Al(AlCl_6)$$

या निम्न प्रकार चित्रित कर सकते हैं—

ऊँचे तापक्रमों पर और कार्बनिक विलायकों में इसका सूत्र $AlCl_3$ ही है। यह नाइट्रोबैंज़ीन के साथ एक यौगिक बनाता है जो कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है। इसका सूत्र विलयन में $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_5NO_2$ है।

निर्जल लवण और हाइड्रेट दोनों ही बहुत जलग्राही हैं। हवा में खुले छोड़ने पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का धूम निकलता है, यह हवा की आर्द्रता से उत्पन्न हुआ है—

$$2AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 6HCl$$

ऐल्यूमीनियम ब्रोमाइड, $AlBr_3$ और आयोडाइड, AlI_3—ये ऐल्यूमीनियम और ब्रोमीन अथवा ऐल्यूमीनियम और आयोडीन के योग से बनते हैं। ब्रोमाइड के वाष्प घनत्व और कार्बन द्विसलफाइड में विलयन के अनुसार इसका सूत्र Al_2Br_6 है पर नाइट्रोबैंज़ीन के विलयन में सूत्र $AlBr_3$ है। ब्रोमाइड का द्रवणांक ९३° और क्वथनांक २६३° है।

ऐल्यूमीनियम आयोडाइड के वाष्पघनत्व और विलयन के अनुसार इसका सूत्र Al_2I_6 है। इसका एक हाइड्रेट $AlI_3 \cdot 6H_2O$ है। कार्बन चतुः क्लोराइड के योग से यह कार्बन चतुः आयोडाइड, CI_4, देता है—

$$4AlI_3 + 3CCl_4 = 4AlCl_3 + CI_4$$

ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड, AlF_3—प्रकृति में जो क्रायोलाइट मिलता है वह सोडियम ऐल्यूमिनि-फ्लोराइड, Na_3AlF_6 अथवा $3NaF.AlF_3$ है। ऐल्यूमीनियम को हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के आधिक्य में घोलने पर ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड बनता है—

$$2Al + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2$$

यह कम वाष्पशील है, फिर भी पानी में बहुत कम घुलता है। यह अति-संतृप्त विलयन भी आसानी से बनाता है। कहा जाता है कि इसका हाइड्रेट, $2AlF_3 \cdot 7H_2O$, दो प्रकार का होता है—एक विलेय और दूसरा अविलेय।

ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के आधिक्य में घुल कर **हाइड्रोफ्लो ऐल्यूमिनिक ऐसिड,** H_3AlF_6, बनाता है।

$$3HF + AlF_3 = H_3AlF_6$$

क्रायोलाइट इसी का सोडियम लवण, Na_3AlF_6, है।

ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड, AlN—७४०° पर ऐल्यूमीनियम नाइट्रोजन से संयुक्त होकर नाइट्राइड देता है। इसके या तो छोटे पीले रवे होते हैं या यह धूसर रंग का चूर्ण होता है। नाइट्रोजन के प्रवाह में बौक्साइट और कोयले के मिश्रण को १६००° तक गरम करके भी बनाया जा सकता है—

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$$

कार्बन की नली में २०२०° तक गरम करने पर यह नाइट्राइड नीरंग षष्ठतलीय सुई के आकार के रवे देता है। गरम हलके क्षार के विलयन के साथ यह विभाजित होकर अमोनिया देता है—

$$AlN + 3H_2O = Al_2O_3 + 2NH_3$$

सरपेक (Serpek) विधिमें इसी प्रकार वायु के नाइट्रोजन का निग्रहण (fixation) किया जाता था।

ऐल्यूमीनियम नाइट्रेट, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$—यह ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर अथवा लेड नाइट्रेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के योग से बनता है।

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Pb(NO_3)_2 = 2Al(NO_3)_3 + 3PbSO_4 \downarrow$$

लेड सलफेट के अवक्षेप को छान कर अलग कर देते हैं। ऐल्यूमीनियम नाइट्रेट का विलयन वर्ण बन्धकों के रूप में होता है।

ऐल्यूमीनियम ऐसीटेट, $Al(CH_3COO)_3$—यह लेड ऐसीटेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के योग से बनता है—

$$3Pb(CH_3COO)_2 + Al_2(SO_4)_3 = 2Al(CH_3COO)_3 + 3PbSO_4 \downarrow$$

छान कर लेड सलफेट को अलग कर देते हैं, और विलयन को सुखा कर ऐल्यूमीनियम ऐसीटेट प्राप्त करते हैं।

ऐल्यूमीनियम कार्बाइड, Al_4C_3—ऐल्यूमिना और कार्बन को विद्युत् भट्टी में बहुत ही ऊँचे तापक्रम पर गरम करने पर यह बनता है—

$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO$$

यह पीला चूर्ण है। पानी के साथ विभाजित होकर मेथेन देता है।

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

ऐल्यूमीनियम कार्बोनेट नहीं पाया जाता।

ऐल्यूमीनियम सलफाइड, Al_2S_3—यह ऐल्यूमीनियम और गन्धक के योग से बनता है। ऐल्यूमिना और कोयले के मिश्रण को गरम करके उस पर गन्धक की वाष्पें प्रवाहित करके भी बनाया जा सकता है—

$$Al_2O_3 + 3C + 3S = Al_2S_3 + 3CO$$

पानी के योग से यह तत्काल हाइड्रोजन सलफाइड देता है—

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

यह अमोनियम सलफाइड और ऐल्यूमीनियम लवणों के योग से नहीं बनता।

ऐल्यूमीनियम सलफेट, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$—यह बौक्साइट पर सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से अथवा चीनी मिट्टी या केओलिन (ऐल्यूमीनियम सिलिकेट) पर सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$Al_2Si_2O_7 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 2SiO_2 \downarrow$$

प्रतिक्रिया पूरी होने पर विलयन को छान लेते हैं। विलयन को सुखाने पर जो मणिभ बनते हैं उनमें १८ अणु पानी होता है। पानी में फिर घोल कर ऐलकोहल डाल कर यह सलफेट शुद्ध रूप में मिल सकता है। बौक्साइट में यदि लोहा हो तो यह भी साथ में चला आता है। इसे आरंभ में ही अपचित कर लेना चाहिये (हाइड्रोजन सलफाइड से)। अब यदि ऐल्यूमीनियम सलफेट का मणिभीकरण किया जाय तो केवल इसी के मणिभ आवेंगे।

ऐल्यूमीनियम और आयरन सलफेट के अशुद्ध मिश्रण को "ऐल्यूमिनो-फेरिक" कहते हैं। इसका उपयोग गन्दे नालों के पानी को साफ करने में किया जाता है।

यदि ऐल्यूमीनियम सलफेट के विलयन में ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का ताज़ा अवक्षेप घोला जाय तो भास्मिक ऐल्यूमीनियम सलफेट मिलता है—$Al_2O_3 \cdot 2SO_3 + H_2O$

फिटकरियां (Alum)—हमारी साधारण फिटकरी तो पोटाश फिटकरी है—पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सलफेट, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$। पर ऐलम नाम सबसे पहले अमोनियम सलफेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के द्विगुण लवण-$(NH_4)_2 SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, को दिया गया था। यह ऐलम शेल (alum shale) से तैयार किया गया था। ऐलम शेल लोहमाक्षिक, FeS_2 और ऐल्यूमीनियम सिलिकेट के योग से बना हुआ पदार्थ है। यह जारण (roast) किये जाने पर ऐल्यूमीनियम सलफेट में परिणत हो जाता है। जारित शेल को पानी के साथ खलभलाते हैं, और जो विलयन बनता है उसे उबालते हैं। इसमें फिर अमोनियम सलफेट या पोटैसियम सलफेट डाल कर मणिभ जाते जाते हैं। ऐसा करने पर अमोनियम फ़िटकरी या पोटाश फिटकरी के मणिभ मिल जाते हैं—

ऐलम शेल
FeS_2, Al सिलिकेट

↓ जारण

$Al_2(SO_4)_3$

| पानी

$Al_2(SO_4)_3$ का विलयन

| K_2SO_4

पोटाश फिटकरी
$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

पोटाश फिटकरी ऐलुनाइट, (alunite) या ऐलम पत्थर, $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 4Al(OH)_3$ से भी बनायी जाती है। ईंधन जला कर इसका जारण करते हैं, फिर हवा में खुला छोड़ देते हैं, फिर पानी के साथ खलभलाते हैं। विलयन को छान कर उड़ाते हैं। इस प्रकार जो मणिभ बनते हैं वे पोटाश फिटकरी के हैं। इस विधि में थोड़ा सा ऐल्यूमीनियम तपने पर अविलेय ऐल्यूमिना हो जाता है।

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 . 4Al(OH)_3 \rightarrow K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3$$

पर यदि ऐलुनाइट को जारण से पूर्व सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ निस्तप्त किया जाय तो सब ऐल्यूमीनियम का सलफेट बन जाता है—

$$K_2SO_4+Al_2(SO_4)_3+4Al(OH)_3+6H_2SO_4$$
$$=K_2SO_4+3Al_2(SO_4)_3+12H_2O$$

अब कुछ पोटैसियम सलफेट ऊपर से और मिला कर मणिभीकरण कर लिया जाता है। पूरे ऐल्यूमीनियम की इस प्रकार फिटकरी बन जाती है।

आजकल तो अधिकांश फिटकरी बौक्साइट से प्राप्त ऐल्यूमीनियम सलफेट से तैयार की जाती है।

फिटकरी के अष्टफलकीय नीरंग मणिभ होते हैं। ये मणिभ बहुत बड़े भी बनाये जा सकते हैं। ये न तो जलग्राही हैं और न पुष्पण ही प्रकट करते हैं। इनमें कटु तीक्ष्ण मिठास होती है। यह ठंडे पानी में तो अधिक नहीं, पर गरम पानी में बहुत घुलते हैं—

तापक्रम	०°	२०°	४०°	६०°	८०°	१००°
१०० ग्राम पानी में विलेयता	३·६	१५·१	३०·६	६६·६	१३४·५	३५७·५

९२·५° तक गरम करने पर फिटकरी स्वयं अपने पानी में घुल जाती है, और अधिक गरम करके इसका फूला बनाया जाता है, जिसका प्रयोग आँख उठने पर किया जाता है। फिटकरी का प्रयोग वर्णबन्धकों (mordant) में किया जाता है। कटे हुए स्थान पर से खून का प्रवाह रोकने में यह सहायता देती है क्योंकि रुधिर का स्कन्धन हो जाता है।

भारतवर्ष में कालाबाग में फिटकरी विशेष बनायी जाती है। नमक के पहाड़, साल्टरेंज, में ऐलम शेल पायी जाती है। बंगाल केमिकल्स, कलकत्ता भी फिटकरी बनाता है। इस कारखाने में मध्यप्रान्त के बौक्साइट का प्रयोग होता है।

सोडा फिटकरी, $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 .24H_2O$—यह पोटाश फिटकरी के समान है। पर पानी में उससे भी अधिक विलेय है, ४५° पर सोडियम सलफेट का संतृप्त विलयन बनाओ, और हिसाब लगा कर उचित मात्रा ऐल्यूमीनियम सलफेट की मिलाओ। पानी कम ही छोड़ो, गरम करके फिर ठंडा करो। यह फिटकरी भी लगभग उन्हीं कामों में प्रयुक्त होती है जिनमें पोटाश फिटकरी।

अमोनियम फिटकरी, $(NH_4)_2 SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$— जैसा ऊपर कहा जा चुका है, यह अमोनियम सलफेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के योग से बनती है। इसके गरम करने पर शुद्ध ऐल्यूमिना बच रहता है क्योंकि शेष सब पदार्थ वाष्पशील हैं—

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 24H_2O = (NH_4)_2SO_4 \uparrow + 24H_2O \uparrow + 3SO_3 \uparrow + Al_2O_3$$

रजत फिटकरी—$Al_2(SO_4)_3 \cdot Ag_2SO_4 \cdot 24H_2O$—यह सिलवर सलफेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के योग से बनती है।

रुबीडियम फिटकरी—$Rb_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, और **सीज़ियम फिटकरी,** $Cs_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$—ये दोनों सापेक्षतः कम विलेय हैं। सलफेटों के परस्पर योग से बनती हैं। रुबीडियम फिटकरी १·८१% विलेय है और सीज़ियम फिटकरी ०·४६% (१०० ग्राम पानी में)।

बिना ऐल्यूमीनियम वाली फिटकरियाँ—रसायन में फिटकरी या ऐलम (alum) शब्द अब बड़ा व्यापक हो गया है। किन्हीं भी दो सलफेटों के द्विगुण लवणों को जिसके अणु में पानी के २४ अणु हों, **फिटकरी** कहते हैं।

क्रोम फिटकरी—$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

फेरिक फिटकरी—$(NH_4)_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

मैंगनिक फिटकरी—$K_2SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

इन सब फिटकरियों में ऐल्यूमीनियम नहीं है। परस्पर उचित सलफेटों के योग से ये बनती हैं। फेरस अमोनियम सलफेट, $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, **मोर लवण** (Mohr's salt), को फिटकरी नहीं कहते क्योंकि इसमें ६ ही अणु पानी है।

फिटकरियों का सामान्य सूत्र अतः यह है—

$$र_2 SO_4 \cdot य_2 (SO_4)_3, 24H_2O$$

इसमें र की संयोज्यता एक है जैसे Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl (अस), हाइड्रौक्सिलेमिन मूल आदि।

य की संयोज्यता ३ होनी चाहिये जैसे Al, Fe (इक), Cr (इक), Mn (इक), In (इक), Tl (इक), Co (इक) आदि।

जैसे सलफेटों की फिटकरियाँ होती हैं, वैसे ही सेलेनेटों की भी फिटकरियाँ होती हैं। सब फिटकरियों के मणिभ आकार एक से ही होते हैं, और सब अनुपातों में वे मिश्रित मणिभ देती हैं।

ऐल्यूमीनियम सिलिकेट—अनेक खनिजों में ऐल्यूमीनियम तत्त्व सिलिकेटों के रूप में पाया जाता है जैसे **ऑर्थोक्लेज़** (orthoclase) या **फेल्सपार** (felspar) जो पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट, $KAlSi_3O_8$ अथवा $K_2O \cdot Al_2O_3.6SiO_2$ है, **मस्कोवाइट, माइका** (mica) अर्थात् **अभ्रक** भी पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट और लोहा या मेगनीशियम सिलिकेट के मिश्रण का यौगिक होता है। **केओलिन मिट्टी** $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ है। **टोपाज** (topaz), $Al_2SiO_4F_2$ और **नोबेल गार्नेट** (nobel garnet) $(MgFe)_3Al_2Si_3O_{12}$ है। **ज़िओलाइट या परम्यूटाइट** (permutite) जिसका उल्लेख पानी के शोधन में किया जा चुका है, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$ है।

अभ्रक या मस्कोवाइट (Muscovite)—गत चालीस वर्षों से भारतवर्ष में अभ्रक का व्यापार बहुत बढ़ गया है। यहाँ से यह यूरोप और अमरीका भेजा जाता है। अभ्रक के पत्र स्टोव, भट्टियों की खिड़कियों, और बिजली के अनेक सामानों में काम आने लगे हैं। भारतवर्ष में अभ्रक की मुख्य खानें हज़ारीबाग (बिहार) और नेलोर (मद्रास) में हैं, ट्रावनकोर, मैसूर और अजमेर में भी यह पाया जाता है। सन् १६३२ में भारतवर्ष में ३२७१३ हंडरवेट अभ्रक निकला जिसमें से आधे के लगभग हजारीबाग का ही था। अभ्रक में ४६% SiO_2, ३७% Al_2O_3, ९% K_2O और शेष Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, आदि के सूक्ष्म अंश होते हैं।

लाजावर्त्त, लाजवर्द या लेपिस लेजुली (Lapis lazuli)—यह एक दुष्प्राप्य खनिज है जिसका रंग सुन्दर नीला होता है। यह वैसे तो सोडियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट है जिसमें कुछ गन्धक भी युक्त रहता है। बदख़शां का लाज़वर्द हमारे देश में विख्यात है। बर्मा के लाल पाने के केन्द्र मोगोक में भी नीले रंग से लेकर बैंगनी रंग तक के लाज़वर्द पाये गये हैं।

कृत्रिम लाजावर्त्त या अल्ट्रामेरीन (Ultramarine)—अनेक रंगों के लाजवर्द कृत्रिम विधि से बनाये जाने लगे हैं। इनका उपयोग वर्णकों के रूप में होता है। यह बहुधा चीनी मिट्टी, सोडियम सलफेट, सोडा, कार्बन

और गन्धक के मिश्रण को रक्ततप्त करके बनाये जाते हैं। प्रतिक्रिया में सबसे पहले सफ़ेद लाजावर्त्त बनता है जो $Na_7Al_3Si_3S_2O_{12}$ है। हवा में यह फिर हरा लाजावर्त्त हो जाता है जो $Na_5Al_3Si_3S_2O_{12}$ है। कुछ और गन्धक मिला कर अधिक हवा में गरम करने पर यह नीले रंग का लाजावर्त्त $Na_4Al_3Si_3S_2O_{12}$ बन जाता है। इस नीले लाजावर्त्त को यदि शुष्क क्लोरीन में गरम करें तो यह बैंजनी रंग का पड़ जाता है। इन सबका उपयोग पेंटों में करते हैं। क्लोरीन के स्थान में नाइट्रिक ऑक्साइड का भी उपयोग कर सकते हैं।

इन लाजवार्त्तों के भिन्न-भिन्न रंग संभवतः कोलायडीय (श्लैष) गन्धक के कारण हैं, पर निश्चय पूर्वक नहीं कहा जा सकता। लाजावर्त्तों पर क्षारों का प्रभाव नहीं पड़ता, पर ऐसिडों के संसर्ग से ये शीघ्र विभाजित हो जाते हैं, और हाइड्रोजन सलफाइड निकलता है। इसके निकलने के बाद सफ़ेद लुआबदार पदार्थ रह जाता है। सिलवर नाइट्रेट के संसर्ग से सोडियम के स्थान में चाँदी स्थापित की जा सकती है। रजत लाजावर्त्त भूरे रंगका $Ag_2Al_3Si_3S_2O_{12}$ है। इससे पोटैसियम और लीथियम लाजावर्त्त भी तैयार कर सकते हैं।

चीनी मिट्टी का व्यवसाय—ईस्ट इंडिया कम्पनी के समय में १८३९ में फतेहगढ़ (फरुखाबाद) में चीनी मिट्टी का एक कारखाना खुला। सन् १८६० में भागलपुर, बिहार के पटरघट्टा में दूसरा कारखाना खुला। इस शताब्दी के आरम्भ से ही बंगाल पोटरीज़ लिमिटेड कलकत्ता ने चीनी मिट्टी के प्याले और तश्तरियाँ बनानी आरम्भ कीं। आजकल ग्वालियर में भी चाय के बर्तन बनने लगे हैं। दिल्ली के निकट कसुमपुर से केओलिन मिट्टी इसके कारखाने में आती है। सन् १९३२ में १८१५६ टन चीनी मिट्टी हमारे देश में बनी जिसमें से २७% जबलपुर से, २५% बिहार उड़ीसा से, १५·३% मैसूर से, १४·८% बर्दवान से, शेष अन्य स्थानों से।

चीनी मिट्टी जलयुक्त ऐल्यूमीनियम सिलिकेट है। कहा जाता है कि १२०० वर्ष पूर्व चीन देश में इसका आविष्कार हुआ था। यूरोप में १४४८ में यह पहली बार पहुँची। सन् १७०९ में सैक्सनी के कारीगर शिर्नहौस (Tschirnhaus) और उसके सहायक बौटिगर (Bottiger) ने इसका एक कारखाना खोला। तब से यूरोप में इसका प्रचार बढ़ गया।

केओलिन मिट्टी से चीनी मिट्टी तक पहुंचने में क्या प्रतिक्रियायें होती हैं, यह इस प्रकार चित्रित किया जा सकता है—

शुद्ध मिट्टी केओलिन

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

| गरम करने पर

पानी निकलता है और कोलायड (श्लैष) का स्कन्धन

| ५००° पर विभाजन

$Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$

| ८००°

ऐल्यूमिना में संकोचन

| १५००°

ऐल्यूमीनियम सिलिकेट

$Al_2O_3 \cdot SiO_2$

| १६४०°

नरम पड़ता है

| १७५०°

गल कर भूरा या धूसर गाढ़ा द्रव

जिसके बर्त्तन ढाले जाते हैं।

इस मिट्टी में लोहे के ऑक्साइडों के कारण रंग रहता है। इसे अलग करने की अनेक विधियाँ प्रचलित हैं जो यहाँ नहीं दी जा सकतीं।

चीनी मिट्टी के बर्तन बनाने की सम्पूर्ण विधि के निम्न मुख्य अंग हैं--(१) केओलिन मिट्टी को अच्छी तरह धो कर साफ करते हैं। (२) फिर इसमें कुछ और मिट्टियाँ मिला कर गूँधते हैं, (३) फिर बर्त्तन को चाक पर या साँचों में ढालते हैं। (४) कच्चे बर्तनों को सुखाते हैं, (५) भट्टों में पकाते हैं। (६) फिर इन पर लुक फेरते हैं और (७) अन्त में इच्छानुसार इन पर रंग देते हैं।

भट्टों में पके बर्तन बिसकिट की तरह छेददार होते हैं। इसलिये इन पर लुक फेरना (glaze) आवश्यक होता है। यदि लुक न फेरा जाय, तो पानी इसके छेदों में घुस कर दूसरी ओर रिस आवेगा। लुकों में सिलिका, ऐल्यूमिना और कम से कम कोई एक क्षारधातु या पार्थिव क्षार धातु होती है। किसी किसी में लेड ऑक्साइड और बोरिक ऐसिड भी होता है। लुक को एक प्रकार का काँच समझना चाहिये जो आसानी से गल कर छेदों में बैठ जाता है, और छेद बन्द कर देता है।

लोहे के ऑक्साइड से बर्तनों पर लाल रंग आता है, तांबे के ऑक्साइड से हरा, क्रोमियम लवणों से हरा, कोबल्ट से नीला, मैंगनीज से भूरा या बैंजनी और टाइटेनियम ऑक्साइड से हलका पीला रंग बर्तनों में आता है।

गैलियम, Ga

[Gallium]

अपने आवर्त्त संविभाग के रिक्त स्थानों की आलोचना करते समय मैंडलीफ ने गैलियम के अस्तित्व की घोषणा की थी और उसके गुणों का भी अनुमान लगाया था। सन् १८७५ में लेकॉक डि बॉयबोड्रां (Lecoq de Boisbaudran) ने ज़िंक ब्लैण्ड में इसका स्पेक्ट्रम की रेखाओं द्वारा पता लगाया। आजकल भी अधिकांश गैलियम जस्ते के खनिजों के बचे अंश से निकाला जाता है। खनिज को अम्लराज में घोलते हैं और फिर इसमें जस्ता डालने पर गैलियम लवण अवक्षिप्त हो जाता है। गैलियम लवणों के विद्युत् विच्छेदन से गैलियम धातु मिलती है। यह चांदी की तरह श्वेत होती है। यह घनवर्धनीय और तन्य भी है। पिघला गैलियम पारे का ऐसा दीखता है। ठंडे तापक्रम पर यह पानी को विभाजित नहीं करता, पर उबालने पर ज़ोरों से प्रतिक्रिया होती है। रक्तताप पर यह हवा में जलता है। यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और कास्टिक सोडा दोनों में विलेय है।

$$6NaOH + 2Ga = 2Ga(ONa)_3 + 3H_2.$$

अमोनिया में भी धीरे धीरे घुलता है। हलके नाइट्रिक ऐसिड का ठंडे में असर कम होता है, गरम करने पर कुछ कुछ अम्लराज में अच्छी तरह घुलता है। यह क्लोरीन के साथ शीघ्रता से, ब्रोमीन के साथ धीरे धीरे और आयोडीन के साथ गरम किये जाने पर संयुक्त होता है। गैलियम ऐल्यूमीनियम के साथ मिश्र धातु (alloy) बनाता है।

गैलियम के यौगिक ऐल्यूमीनियम के यौगिकों से मिलते जुलते हैं।

गैलियम हाइड्रौक्साइड या नाइट्रेट को गरम करके **गैलियम ऑक्साइड,** Ga_2O_3, बनाया जाता है। गैलियम क्लोराइड के विलयन में अमोनिया डालने में **गैलियम हाइड्रौक्साइड,** $Ga(OH)_3$, का लुआबदार अवक्षेप आता है। यह कास्टिक क्षारों में अधिक विलेय है, और ताज़ा अवक्षेप अमोनिया के आधिक्य में भी घुलता है। गन्धक की वाष्प और गैलियम धातु के योग से १३००° पर **गैलियम सलफाइड,** Ga_2S_3, बनता है जो

पीला मणिभीय पदार्थ है। यह अम्लों और क्षारों में विलेय है। गैलियम क्लोराइड, यूरिआ और अमोनियम सलफेट के योग से **भास्मिक गैलियम सलफेट** का अवक्षेप आता है। १०००° पर अमोनिया और गैलियम धातु के योग से **गैलियम नाइट्राइड**, GaN, बनाता है। गैलियम ऑक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर गैलियम नाइट्रेट, $Ga(NO_3)_3$, बनता है। गैलियम धातु और HCl या क्लोरीन के योग से **गैलिक क्लोराइड**, $GaCl_3$, बनता है जो रवेदार जलग्राही पदार्थ है। गैलियम और गैलिक क्लोराइड के योग से **गैलियम द्विक्लोराइड**, $GaCl_2$, भी बनता है।

ज़िंक द्विमेथिल, $Zn(CH_3)_2$, और गैलिक क्लोराइड के योग से त्रिमेथिल गैलियम, $Ga(CH_3)_3$, भी बनता है—

$$2GaCl_3+3Zn(CH_3)_2 = 3ZnCl_2+2Ga(CH_3)_3$$

क्षारतत्वों के फ्लोराइडों के साथ गैलियम के संकीर्ण फ्लोराइड, जैसे $3LiF \cdot GaF_3$ या $2KF \cdot GaF_3 \cdot H_2O$ आदि बनते हैं।

इंडियम, In

[Indium]

सन् १८६३ में राइख और रिक्टर (Reich and Richter) ने जस्ते के सलफाइड का परीक्षण करते समय स्फुल्लिग (spark) स्पैक्ट्रम में दो नीली रेखायें इस नये तत्व की देखीं। ये व्यक्ति इंडियम तत्त्व को पृथक् करने में भी सफल हुये। इस नये तत्त्व का नाम इंडियम रक्खा गया क्योंकि स्पैक्ट्रम में इसकी रेखाओं का रंग इंडिगो ब्लू (नील रंग सा) था। सन् १६२४ तक तो संसार में केवल एक ग्राम इंडियम धातु तैयार की गई थी, पर अब तो कई स्थलों पर इण्डियम का पता चल गया है। यह स्फेलराइट, फ्रैंकलिनाइट, स्मिथसोनाइट आदि खनिजों में ०·१-०·२ प्रतिशत तक है। ज़िंक ब्लैंड के साथ भी बहुधा मिलता है। विलियम मरे ने एक स्थल पर इण्डियम खनिज का एक अच्छा स्थान देखा। १६२४-३४ के बीच में १००० किलोग्राम इण्डियम तैयार किया गया।

राइख और रिक्टर की विधि में ज़िंक ब्लैंड को नाइट्रिक ऐसिड में घोला गया और हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा भारी धातुयें अवक्षिप्त करली गयीं। छान कर निःस्यन्द (छने द्रव) में अमोनिया विलयन मिलाने पर इण्डियम का अवक्षेप मिला।

इरिडयम ऑक्साइड को हाइड्रोजन या कार्बन के साथ गरम करने पर इरिडयम धातु मिलती है। इसके अम्लीय विलयन में जस्ता डालने पर भी इरिडयम धातु अवक्षिप्त होती है। पिरिडिन की उपस्थिति में इरिडयम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन द्वारा भी यह धातु मिलती है। इरिडयम धातु सीसे से मृदु, घनवर्धनीय और तन्य है। यह उबलते पानी पर भी असर नहीं करती। साधारण तापक्रम पर यह हवा में स्थायी है, पर गरम करने पर नीली ज्वाला के साथ जल कर **ऑक्साइड,** In_2O_3, देती है। यह कार्बन-धात्विक यौगिक भी आसानी से बनाती है। यह हल्के अम्लों के योग से हाइड्रोजन देती है। गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गन्धक द्विऑक्साइड देती है। नाइट्रिक ऐसिड के साथ नाइट्रिक ऑक्साइड और अमोनिया दोनों देती है। यह ऑक्ज़ेलिक ऐसिड में भी घुलती है, पर ऐसीटिक में नहीं कास्टिक-क्षारों की इस पर प्रतिक्रिया नहीं होती। CO_2 के वातावरण में ५६०° तक गरम करने पर In_2O_3 और CO बनते हैं।

इरिडयम के यौगिक गैलियम के समान हैं, पर इनमें भास्मिकता अधिक है। इसके तीन ऑक्साइड, InO, In_2O_3 और In_3O_4, मिलते हैं। इरिडयम नाइट्रेट, कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड को तपाने पर In_2O_3 बनता है। इस त्रिऑक्साइड को हाइड्रोजन में गरम करने पर InO मिलता है। In_2O_3 को ८५° के ऊपर गरम करने पर In_3O_4 मिलता है।

इरिडयम लवणों के विलयन में अमोनिया छोड़ने पर **हाइड्रौक्साइड,** $In(OH)_3$, का अवक्षेप मिलता है। यह कास्टिक सोडा के आधिक्य में विलेय है, पर उबालने पर उदविच्छेदित होकर फिर अवक्षेप देता है।

इरिड़यम को नाइट्रिक ऐसिड़ में घोलने पर **इरिडयम नाइट्रेट,** $In(NO_3)_3$, बनता है। **इरिडयम त्रिक्लोराइड,** $InCl_3$, धातु और क्लोरीन के आधिक्य से बनता है। इस त्रिक्लोराइड को हाइड्रोजन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रवाह में गरम करने से द्विक्लोराइड; $InCl_2$, प्राप्त होता है। इसी प्रकार ब्रोमाइड और आयोडाइड भी बनते हैं। इरिडयम और नाइट्रोजन के योग से क्षीण दाब पर नाइट्राइड, InN, बनता है। यह हलके अम्लों के संसर्ग से अमोनिया देता है। **इंडियम सलफेट,** $In_2(SO_4)_3$, सामान्य विधियों से बनाया जाता है। यह अत्यन्त जलग्राही श्वेत पदार्थ है। यह फिटकरियां भी देता है। इरिड़यम त्रिफेनिल, $In(C_6H_5)_3$, इरिड़यम को पारद द्विफेनिल, $Hg(C_6H_5)_2$, के योग -

से बनाया गया है। इसी प्रकार पारद द्विमेथिल के योग से इण्डियम त्रि-मेथिल, In (CH_3)$_3$, बनाया गया है।

थैलियम, Tl

[Thallium]

मार्च १८६१ में क्रूक्स (Crookes) कुछ सेलीनियम अवशेषों की परीक्षा कर रहा था। उसे आशा थी, कि इनमें उसे टेल्यूरियम मिलेगा। जब टेल्यूरियम न मिला तो उसने स्पैक्ट्रोस्कोप से इसकी परीक्षा की। ऐसा करने पर उसे एक हरी रेखा मिली। इसके आधार पर उसने नये तत्त्व का नाम थैलियम रक्खा। दूसरे ही वर्ष मई १८६२ में फ्रांस में लामी (Lamy) ने भी लेड-चैम्बर के भंडार से काफ़ी मात्रा में थैलियम धातु प्राप्त थी, और इसके भौतिक और रासायनिक गुणों का निरीक्षण किया।

क्रूकेसाइट, (CuTlAg)$_2$ Se में १६-१९ प्रतिशत थैलियम है, **लोरेंडाइट,** Tl As S_2 में ५६ प्रतिशत थैलियम है, और भी कुछ खनिजों में यह पाया जाता है। यह खनिज कुछ कम ही मिलते हैं। थैलियम सलफाइड आर्सीनियस और लेड सलफाइडों में विलेय हैं, अतः थैलियम इन पदार्थों के खनिजों में मिश्रित भी बहुत पाया जाता है।

खनिज को पीस कर अम्लराज में घोला जाता है, और इसमें से लेड, बिसमथ पृथक् करके हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा Tl, Cd, Hg के सलफाइड अवक्षिप्त किये जाते हैं। इन तीनों सलफाइडों में से थैलियम सलफाइड बहुत हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में विलेय है, इस प्रकार इसे अलग कर लेते हैं।

थैलस क्लोराइड को सोडियम कार्बोनेट और पोटैसियम सायनाइड के साथ गलाकर थैलियम धातु बनायी जा सकती है। थैलस सलफेट या कार्बोनेट के विद्युत्विच्छेदन से भी इसे प्राप्त कर सकते हैं। थैलियम धातु नीलापन लिये हुए श्वेत धातु है। यह बहुत नरम है और काग़ज़ पर काला अक्षर लिख सकती है। हवा में यह धीरे धीरे पृष्ठ पर उपचित होती है। १००° पर शीघ्र थैलस ऑक्साइड, Tl_2O, बनता है, पर रक्तताप पर हवा में यह धातु थैलिक ऑक्साइड Tl_2O_3 देती है। ऑक्सीजन से मुक्त पानी का इस पर कोई असर नहीं होता, अतः यह वायु रहित पानी में सुरक्षित रक्खी जा सकती है। यह हैलोजन, गन्धक, सेलीनियम, टेल्यूरियम, फॉसफोरस, आर्सेनिक और एण्टीमनी से सीधे संयुक्त हो सकती है। हलके

नाइट्रिक ऐसिड में थैलियम शीघ्र घुलता है, और हाइड्रोजन गैस निकलती है। पर सलफ्यूरिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में थैलियम धीरे धीरे घुलता है। थैलियम अनेक धातुओं के साथ मिश्रधातु देता है।

थैलियम के यौगिक। थैलस और थैलिक होते हैं जिन में संयोज्यता १ और ३ है। विलेय थैलस यौगिक सोडियम यौगिक के समान हैं और कुछ अविलेय थैलस यौगिक सीसे के यौगिकों के समान। थैलिक यौगिक लोहे और ऐल्यूमीनियम यौगिकों के समान हैं। थैलस यौगिक पोटैसियम परमैंगनेट, परसलफेट, और क्लोरीन या ब्रोमीन के समान उपचायक रसों से प्रतिकृत होकर थैलिक बन जाते हैं। थैलिक यौगिक स्टैनस क्लोराइड, फेरस सलफेट, आर्सेनाइट या सलफाइट के योग से थैलस बन जाते हैं। थैलस और थैलिक लवण परस्पर मिल कर संकीर्ण यौगिक जैसे $TlCl_3.3TlCl$, और थैलस थैलिक फिटकरी $Tl_2SO_4. Tl_2(SO_4)_3. 24H_2O$, भी बनाते हैं, यह विचित्रता है।

थैलस लवण—निम्न तापक्रम पर उपचित होकर थैलियम **थैलस ऑक्साइड** Tl_2O देता है। इसे थैलस हाइड्रौक्साइड को गरम करके भी बना सकते हैं। थैलस सलफेट और बेराइटा जल के योग से **थैलस हाइड्रौक्साइड** बनता है। थैलस ऑक्साइड या कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से थैलस क्लोराइड और इसी प्रकार अन्य हैलाइड भी बनते हैं। थैलस क्लोराइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में कम घुलता है, पर अमोनिया में बिलकुल नहीं। कुछ द्विगुण हैलाइड जैसे $CdCl_2. TlCl$; $HgCl_2. TlCl$; $CdBr_2, TlBr$; $ZnI_2. 3TlI$ आदि भी ज्ञात हैं। थैलस लवण के विलयन में (क्षारीय या बहुत हलके अम्लीय में) हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर **थैलस सलफाइड**, Tl_2S, का श्याम वर्ण अवक्षेप आता है। यह अमोनियम सलफाइड में नहीं घुलता। थैलस कार्बोनेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से **थैलस सलफेट**, Tl_2SO_4, बनता है, जो पोटैसियम सलफेट का समरूप है, यह फैरिक आदि त्रिसंयोज्य सलफेटों के साथ फिटकरियां देता है। **थैलस कार्बोनेट** सोडियम कार्बोनेट के समान है। १५.५° पर १०० c.c. पानी में ४.०३ ग्राम विलेय है।

थैलिक लवण—थैलिक हाइड्रौक्साइड को गरम करके **थैलिक-ऑक्साइड**, Tl_2O_3, बनता है। थैलस लवण के ठंडे विलयन में हाइड्रोजन

परौक्साइड डाल कर भी यह बनता है। थैलिक लवणों के विलयन में अमोनिया का विलयन डालने पर **थैलिक हाइड्रौक्साइड**, $Tl(OH)_3$, का अवक्षेप आता है। इसे $TlO(OH)$ भी समझ सकते हैं। थैलस क्लोराइड को पानी में आलम्बित (suspend) करके क्लोरीन प्रवाहित करने पर **थैलिक क्लोराइड**, $TlCl_3$, बनता है। **थैलिक ब्रोमाइड**, $TlBr_3$, और **आयोडाइड**, TlI_3, क्लोराइड के समान विधि से ही बनते हैं पर कम स्थायी हैं। TlI_3 को KI_3 के समान $TlI.I_2$ समझना चाहिये। अन्य क्षारीय हैलाइडों के साथ ये द्विगुण हैलाइड देते हैं। जैसे $2TlCl_3 . 3CsCl$ आदि। थैलिक ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से **थैलिक नाइट्रेट**, $Tl(NO_3)_3$, बनता है। थैलियम और गन्धक को साथ गलाने पर **थैलिक सलफाइड**, Tl_2S_3, बनता है।

थैलियम कार्बनिक यौगिकों के साथ $Tl(C_2H_5)_3$ प्रकार के यौगिक भी देता है।

स्कैंडियम, Sc

[Scandium]

स्कैंडियम अनेक खनिजों में सूक्ष्म मात्रा में पाया जाता है। कुछ **वीकाइट** खनिजों में १·१७ प्रतिशत स्कैंडियम ऑक्साइड था, पर अब उनमें से सब निकाला जा चुका है। कुछ वुल्फ्रेमाइट खनिजों में से निकाला जारहा है। इसका ऑक्साइड, Sc_2O_3, ऐल्यूमिना के समान है। इसके कुछ त्रिसंयोज्य लवण $ScCl_3$, $Sc_2(SO_4)_3$ आदि हैं। स्कैंडियम सलफेट की फिटकरी नहीं बनती। अन्य दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्वों से स्कैंडियम मिलता जुलता है।

यिट्रियम, Y और लैन्थेनम, La

[Yttrium and Lanthanum]

वस्तुतः आजकल दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्व १४ माने जाते हैं, इनमें पहला सीरियम (परमाणु संख्या ५८) है और १४ वाँ लुटेसियम (परमाणु संख्या ७१) है। यिट्रियम (३९) और लैन्थेनम (७५) के भी गुण इन्हीं दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्वों के समान हैं। लैन्थेनम हाइड्रौक्साइड इनमें कुछ क्षारीय है। यह कैलसियम हाइड्रौक्साइड से मिलता जुलता है।

यिट्रियम और लैन्थेनम के यौगिकों की कोई विशेषता नहीं है। ये बहुत ही कम पाये जाते हैं।

दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्वों का विस्तृत वर्णन देना इस पुस्तक की मर्य्यादा से बाहर है।

प्रश्न

१. प्रकृति में बोरन किस रूप में पाया जाता है? बोरन, बोरिक ऐसिड और बोरन नाइट्राइड कैसे बनाओगे?

२. बोरन के गुणों की तुलना सिलिकन के गुणों से करो। बोरिक ऐसिड कैसे बनाओगे? इसके गुण और उपयोग बताओ।
(पंजाब, १९४२)

३. प्रकृति में बोरन किस रूप में पाया जाता है? इसके मुख्य प्राप्तिस्थान बताओ। बोराइड किन्हें कहते हैं, उनके गुण और बनाने की विधियाँ बताओ। आवर्त्त सविभाग में बोरन का क्या स्थान है?
(प्रयाग, ऑनर्स १९३८)

४. बोरिक ऐसिड और बोरेट के विषय में क्या जानते हो? बोरिक ऐसिड के लवण जलीय विलयन में किस स्थिति में होते हैं?
(प्रयाग, ऑनर्स १९३१)

५. बोरन और सिलिकन के गुणों की तुलना करो। बोरेक्स फुल्लिका परीक्षण की रासायनिक विवेचना करो। (लखनऊ, १९३७)।

६. यह बहुधा देखा जाता है कि अकार्बनिक रसायन में प्रथम लघु खंड के तत्त्वों में अपवाद स्वरूप गुण होते हैं। यह बात निम्न कर्ण-सम्बन्ध (diagonal relation) से व्यक्त है—

इस कथन की मीमांसा करो। (लखनऊ, १९३८)।

७. फिटकरी क्या है? उदाहरण दो। पोटाश फिटकरी व्यापारी मात्रा में कैसे तैयार करोगे?
(पंजाब, १९३१)

८. फिटकरी क्या है? (क) अमोनियम फिटकरी, और (ख) क्रोम फिटकरी

के सूत्र दो। इन में से किसी एक के तैयार करने की विधि भी बताओ। अमोनियम फिटकरी पर ताप का क्या प्रभाव पड़ता है? (प्रयाग, १९३८)

९. ऐल्यूमीनियम धातु किस प्रकार व्यापारिक मात्रा में तैयार करते हैं? निम्न यौगिक कैसे बनाओगे? निर्जल ऐल्यूमीनियम क्लोराइड, ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड, और पोटश ऐलम। इन यौगिकों के उपयोग बताओ। (प्रयाग; ऑनर्स १९३७)

१०. व्यापारिक मात्रा में ऐल्यूमीनियम कैसे तैयार करोगे? बौक्साइट से आरंभ करके निर्जल ऐल्यूमीनियम क्लोराइड और फिटकरी कैसे बनाओगे? (बनारस, १९४४)

११. ऐल्यूमीनियम के धातु कर्म का उल्लेख करो। भारत में इतना अधिक ऐल्यूमीनियम पाये जाने पर भी धातु कम ही तैयार की जाती है, इसका कारण बताओ। ऐल्यूमीनियम और ऐल्यूमीनियम क्लोराइड के उपयोग पर टिप्पणी लिखो। (बनारस, १९३०)

१२. किस अयस्क से बहुधा ऐल्यूमीनियम धातु निकाली जाती है? धातु निकालने की विधि क्या है? क्या यह अयस्क भारत में पाया जाता है? यदि हाँ, तो कहाँ? आजकल इस धातु का इतना महत्व क्यों है? (प्रयाग, १९४४)

१३. अयस्क से ऐल्यूमीनियम कैसे निकालते हैं? इस धातु के तीन ऐसे यौगिकों का वर्णन दो जो तुम्हारी समझ में व्यापारिक उपयोग के हों। (नागपुर, १९४१)

१४. अकार्बनिक बैंज़ीन (बोरेज़ोल) का सूक्ष्म हाल लिखो बैंज़ीन की इससे तुलना करो।

१५. बोरन के हाइड्राइडों पर सूक्ष्म टिप्पणी लिखो?

अध्याय १४

चतुर्थ समूह के तत्त्व (१)--कार्बन

मैंडलीफ के संविभाग में चौथे समूह में निम्न तत्त्व हैं—कार्बन, सिलिकन, टाइटेनियम, जर्मेनियम, ज़रकोनियम, वंग या टिन, हैफनियम, सीसा और थोरियम। अन्य समूहों की भाँति इस समूह में भी सिलिकन के बाद से दो शाखायें हो जाती हैं—

C—Si ⟨ Ti —— —— Zr —— Hf —— Th क–उपसमूह
⟨ —— Ge —— —— Sn —— Pb ख–उपसमूह

मैंडलीफ के संविभाग में नियमित सात समूहों में चौथा समूह बीच का है। अतः इसके तत्त्वों में न तो प्रथम तीन समूह के तत्त्वों की प्रबल धनात्मकता ही है और न अगले तीन समूहों की प्रबल ऋणात्मकता ही। इसीलिये जहाँ कार्बन हाइड्रोजन से संयुक्त होकर मेथेन, CH_4, के समान स्थायी यौगिक बनाता है, यह क्लोरीन के साथ भी CCl_4 के समान स्थायी यौगिक देता है। इन यौगिकों में विद्युत् संयोज्यतायें प्रयुक्त नहीं हुई हैं, बल्कि सह संयोज्यतायें। इस कारण इन यौगिकों का आयनीकरण नहीं होता (कार्बन चतुः क्लोराइड रजत नाइट्रेट से रजत क्लोराइड का अवक्षेप नहीं, देता इस बात में यह क्लोराइड सोडियम, बेरियम, या ऐल्यूमीनियम के क्लोराइडों से भिन्न है)।

$$\begin{array}{ccc} & :\ddot{Cl}: & \\ :\ddot{Cl}\times & \overset{\times}{\underset{\times}{C}} & \times\ddot{Cl}: \\ & :\ddot{Cl}: & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & H & \\ H & \overset{\times\cdot}{\underset{\cdot\times}{C}} & H \\ & H & \end{array}$$

कार्बन चतुः क्लोराइड मेथेन

सिलिकन भी सिलोनेथेन, SiH_4, और सिलिकन चतुः क्लोराइड, $SiCl_4$, देता है। दोनों स्थायी यौगिक हैं।

तीसरे समूह की भाँति चौथे समूह में भी प्रथम दो तत्त्व क–उपसमूह के तत्त्वों से कम मिलते जुलते हैं, ये ख–उपसमूह के तत्त्वों के अधिक समान–

हैं। कार्बन और सिलिकन की समानता जर्मेनियम और वंग (टिन) से अधिक है, न कि जरकोनियम या थोरियम से।

चतुर्थ समूह के तत्वों में कार्बन और सिलिकन अधातु हैं, पर य अधातुता आगे के तत्वों में बहुत कम रह जाती है। ज़रकोनियम, थोरियम वंग और सीसा प्रसिद्ध धातुयें हैं। टाइटेनियम में कुछ अधातुता अवश्य है।

तत्वों के परमाणुओं का ऋणाणु उपक्रम—इस पुस्तक में मुख्य विवरण कार्बन, सिलिकन, वंग और सीसा का दिया जायगा। शेष तत्वों का विस्तृत उल्लेख पुस्तक की मर्य्यादा से बाहर है। फिर भी तुलना के लिये हम सभी तत्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम देंगे। क-उपसमूह का उपक्रम अन्यों से पृथक् दिया जायगा।

C—कार्बन (६) १ s^2. २ s^2. २p^2

Si—सिलिकन (१४) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३p^2

Ge—जर्मेनियम (३२) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^2

Sn—वंग (५०) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४s^2. ४ p^6. ४d^{10}. ५ s^2. ५ p^2

Pb—सीसा (८२) १ s^2. २ s^2. २p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४p^6. ४d^{10}. ४f^{14}. ५s^2. ५p^6. ५d^{10}. ६s^2. ६p^2.

क—उपसमूह

Ti—टाइटेनियम (२२) १ s^2. २ s^2. २p^6. ३s^2. ३ p^6. ३d^2. ४s^2

Zr—ज़रकोनियम (४०) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^2. ५ s^2

Hf—हैफनियम (७२) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^{10}. ४ f^{14}. ५ s^2. ५ p^6. ५ d^2. ६ s^2

Th—थोरियम (९०) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^{10}. ४ f^{14}. ५s^2. ५ p^6. ५ d^{10}. ६ s^2. ६ p^6. ६ d^2. ७ s^2

इस ऋणाणु-उपक्रम को देखने से स्पष्ट हो जायगा कि कार्बन और सिलिकन क्यों ख-उपसमूह के तत्वों से अधिक मिलते जुलते हैं। बाह्यतम

कक्ष में इन सब में $s^2\ p^2$ स्थिति है। ख–उपसमूह के बाह्यतम कक्ष में s^2 स्थिति है, और बाह्यतम कक्ष से पूर्व के कक्ष में $s^2\ p^6\ d^2$ स्थिति में १० ऋणाणु हैं। अर्थात् d उपकक्ष असंतृप्त है। जर्मेनियम, वंग और सीस में d उपकक्ष इस स्थल पर संतृप्त है (पूरे १० ऋणाणु हैं)। इस प्रकार हम आसानी से क–उपसमूह और ख–उपसमूह के तत्त्वों के गुणों का अन्तर समझ सकते हैं।

कार्बन-सीसा-वंग के गुण

तत्त्व	कार्बन (हीरा)	सिलिकन	जर्मेनियम	वंग	सीसा
संकेत	C	Si	Ge	Sn	Pb
परमाणु संख्या	६	१४	३२	५०	८२
परमाणुभार	१२·०१	२८·०६	७२·६	११८·७	२०७·२१
घनत्व	३·५१	२·४	५·३६	६·९८	११·३४
कठोरता (मोह माप)	१०	७	६-६·५	१·५-१·८	१·५
परमाणु आयतन	४·५	१२·०४	१३·२६	१६·२५	१८·१८
द्रवणांक	—	१४२०°	९५८·५°	२३१°	३२७·५°
क्वथनांक	४२००°	२६००°	२७००°	२२७०°	१५००°
आपेक्षिक ताप	१·५	४·९५	५·३३	६·४३	४·६१
क्लोराइड, घ Cl_4, का क्वथनांक	७६°	५६·६°	८६°	११३·९°	विभाजित

क–उपसमूह और ख–उपसमूह के तत्त्वों की तुलना—ऋणाणु, उपक्रम से यह तो स्पष्ट हो ही गया कि दोनों उपसमूहों के तत्त्व किस प्रकार भिन्न हैं। यही बात विस्तार से हम इस प्रकार समझ सकते हैं—

(१) कार्बन और सिलिकन की, और साथ ही साथ जर्मेनियम, वंग और सीसे की संयोज्यता मुख्यतः ४ है, पर कुछ यौगिकों में २ भी है, जैसे CO, $Sn\ Cl_2$, $Pb\ Cl_2$। पर उपसमूह–ख के तत्त्वों की संयोज्यतायें ४ के अतिरिक्त २ और ३ भी हैं—Ti_2O_3, TiO_2; और $TiCl$, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, पर ज़रकोनियम और थोरियम के लवण मुख्यतः ४ ही संयोज्यता

प्रकट करते हैं, ZrO_2, $ZrCl_4$, ThO_2, $Th(NO_3)_4$ इत्यादि। एकाध यौगिक Zr_2O_3 और Zr_3N_2 की तरह के भी हैं जिन में संयोज्यता २ और ३ हो जाती है।

(२) क–उपसमूह के तत्त्वों का द्रवणांक ख–उपसमूह के तत्त्वों के द्रवणांक से सापेक्षतः अधिक है—(Ti १७६५°, Zr १५००°, और Th १८५०°)। इसकी तुलना में (Ge ६५८°, वंग २३२°, सीसा ३२७°)।

(३) ख–उपसमूह के तत्त्वों के चतुःक्लोराइड धूमवान द्रव हैं (जैसे $GeCl_4$, $SnCl_4$ और $PbCl_4$), पर ज़रकोनियम और थोरियम के मणिभीय ठोस हैं। टाइटेनियम चतुःक्लोराइड, $TiCl_4$, अवश्य एक अपवाद है। कार्बन का चतुःक्लोराइड आयन न देने वाला यौगिक है, पर अन्य सब चतुःक्लोराइड, $SiCl_4$, क्लोराइड आयन का लक्षण व्यक्त करते हैं। ये सब पानी में अच्छी तरह उदविच्छेदित होते हैं। थोरियम और ज़रकोनियम क्लोराइड कम उदविच्छेदित होते हैं।

उदविच्छेदन पर

$SiCl_4$ → सिलिसिक ऐसिड + HCl
$GeCl_4$ → जर्मेनिक ऐसिड + HCl
$SnCl_4$ → स्टैनिक ऐसिड + HCl
$PbCl_4$ → प्लम्बिक ऐसिड या लेड ऑक्साइड + HCl
} ख–उपसमूह

$ZrCl_4$ → जरकोनियम हाइड्रौक्साइड + HCl
$ThCl_4$ → थोरियम हाइड्रौक्साइड + HCl
} क–उपसमूह

इससे दोनों उपसमूह के यौगिकों का अन्तर स्पष्ट हो जायगा। उदविच्छेदन पर ज़रकोनियम और थोरियम हाइड्रौक्साइड तो श्लैष (कोलायडीय) विलयन देते हैं उन पर विद्युत् आवेश धनात्मक होता है, पर सिलिसिक ऐसिड स्टैनिक ऐसिड, आदि पर ऋणात्मक ही अधिकतर होता है।

(४) जर्मेनियम, वंग और सीसे के हाइड्राइड, GeH_4, SnH_4, PbH_4, अधिकतर गैस हैं, इसके विपरीत क–उपसमूह की धातुओं के हाइड्राइड अधिकतर ठोस हैं (केवल TiH_4 गैस है)—ZrH_2 क्षार हाइड्राइडों के समान ठोस है, ThH_4 स्थायी धूसर रंग का चूर्ण है।

यह स्पष्ट है कि क–उपसमूह के टाइटेनियम में ख–उपसमूह के तत्त्वों से कुछ अधिक समानता है।

कार्बन के बहुरूप

कार्बन के कई रूपों से हमारा साधारणतः परिचय है, जैसे हीरा, ग्रेफाइट, कोक (लकड़ी का कोयला, पत्थर का कोयला); बेरवा कोयला जैसे धूम कज्जली (तेल के धुएँ का काजल आदि)। इस आधार पर पहले लोगों की यह धारणा थी कि कार्बन के तीन रूप होते हैं—हीरा, ग्रेफाइट और बेरवा या अमणिभ कार्बन। पर अब हम निश्चयपूर्वक जानते हैं कि कार्बन के दो ही रूप हैं—हीरा और ग्रेफाइट। एक्सरश्मि के परीक्षण से यह बात स्पष्ट हो गयी है। धूम कज्जली का निरीक्षण यदि एक्सरश्मियों से किया जाय तो यह स्पष्ट हो जाता है कि कज्जली में भी ग्रेफाइट के ही सूक्ष्म कण हैं। ऊपरी दृष्टि से जो अन्तर प्रतीत होता है वह कणों की आकृति के कारण है, और कुछ इसमें हाइड्रोकार्बन भी मिले होते हैं, इसलिये है। अतः कार्बन के मूलतः दो ही निश्चित रूप हैं—हीरा और ग्रेफाइट। साधारणतः, ग्रेफाइट और हीरा अनन्तकाल तक परस्पर साथ रक्खे जा सकते हैं—पारस्परिक परिवर्त्तन नहीं होता जैसे कि गन्धक के राम्भिक और एकनताक्ष रूपों में। फिर भी यह धारणा है कि ग्रेफाइट ११००° के नीचे और ८००० वायुमंडल के दाब के नीचे ही स्थायी है।

यदि हीरे को साधारण दाब पर गरम किया जाय तो यह धीरे धीरे ग्रेफाइट में परिणत हो जाता है। विलायकों में से पृथक् हुआ कार्बन (जैसे पिघले लोहे में से) साधारण दाब पर ग्रेफाइट बनता है। दहन-ताप (heat of combustion) के आधार पर (९४·२७ केलारी प्रति ग्राम अणु ग्रेफाइट का और ९४·४३ केलारी प्रति ग्राम अणु हीरे का) यही निश्चित होता है कि साधारण परिस्थिति में ग्रेफाइट ही अधिक स्थायी रूप है (दो रूपों में से जिस रूप का दहन ताप कम होता है वह स्थायी रूप है)। ग्रेफाइट में इस प्रकार कम रासायनिक शक्ति है, और यही अधिक स्थायी रूप है।

चित्र ७५—हीरा

हीरा (Diamond)—बहुत दिनों से भारतवर्ष मूल्यवान हीरे के लिये प्रसिद्ध रहा है, पर संसार के अन्य स्थलों में अब जितना हीरा मिलने लगा है, उसकी अपेक्षा से भारत के हीरे की मात्रा तुच्छ ही है। इस देश के

पुराने सब हीरे गोलकुण्डा खानों के थे। प्रसिद्ध कोहनूर हीरा कृष्णा नदी के तट पर कहीं पाया गया था। नेपोलियन की तलवार का पिट या रीजंट हीरा भी कृष्णा प्रान्त का था। कडापा, अनन्तपुर, बेलारी, करनोल और गोदावरी हीरे के अन्य केन्द्र हैं। पन्ना, चरखारी आदि स्थानों में भी हीरे पाये जाते हैं।

दक्षिण अफ्रीका के "पाइप" हीरे के लिये प्रसिद्ध हैं। ये पाइप प्राचीन ज्वालामुखियों के मुखद्वार हैं। इनमें विचित्र तरह की शिलायें हैं जिन्हें नील भूमि (ब्लू ग्राउंड) कहते हैं। यह जलवायु के प्रभाव से भुरभुरी हो जाती है। इस प्रकार पृथक् हुई मिट्टी में ही हीरे पाये जाते हैं। इन्हें पहले तो हाथ से बीन लिया जाता है, और फिर शेष मिट्टी को ग्रीज़ लगे तख्ते पर धोते हैं। हीरे के छोटे छोटे कण ग्रीज़ में चिपक जाते हैं, और शेष मिट्टी धुल कर बह जाती है।

कृत्रिम हीरे—१८९६ में पहली बार मोयसाँ (Moissan) ने कृत्रिम विधि से हीरा बनाया। मोयसाँ ने कार्बन की मूषा में शुद्ध लोहा और शक्कर का कोयला लिया। मूषा बिजली की चाप भट्टी में कसी हुई थी। चाप की गरमी से लोहा गरम हुआ। जब तापक्रम २०००° के निकट पहुँचा तो लोहा उबलने लगा। इस तापक्रम पर पिघले हुये लोहे ने कुछ कार्बन घोल लिया। मूषा उबलते हुये लोहे सहित ठंडे पानी में एक दम छोड़ दी गयी। (पानी के स्थान पर पिघला सीसा अधिक अच्छा रहता)। एक दम ठंडे होने के कारण लोहे के भीतर इतना दाब उत्पन्न हुआ कि कार्बन छोटे छोटे हीरे के कणों में परिणत हो गया। लोहे को जब ऐसिड में घोला गया, तो ये हीरे के कण प्राप्त हो गये। पर इस विधि से कोई भी हीरा $\frac{3}{4}$ mm. से अधिक बड़ा न बन पाया।

हीरे के गुण—हीरे के अष्टफलकीय जाति के पारदर्शक मणिभ होते हैं। विशुद्ध अष्टफलक तो कम मिलते हैं, पर होते इसी जाति के हैं। किसी में २४, और किसी में ४८ फलक होते हैं। इतने अधिक फलक होने के कारण यह गोल कंकड़ी के समान दीखता है। मणिभ की कोरें मुड़ी होती हैं। हीरा ज्ञात पदार्थों में सब से अधिक कठोर है। इसका वर्तनांक २·४१७ है। इतना अधिक वर्तनांक किसी भी दूसरे ठोस पदार्थ का नहीं है। इसी के कारण हीरे में इतना सौन्दर्य होता है। इस मणिभ के भीतर ही भीतर प्रकाश की किरणों का इतनी बार पूर्ण परावर्तन होता है कि जिसके कारण इसके भीतर से निकले प्रकाश में इतनी चमचमाहट होती है।

हीरे के मणिभीय गुणों का अनेक प्रकार से अध्ययन किया गया है। ऐसा प्रतीत होता है कि कई परमाणु कार्बन के मिल कर हीरे का एक "दानव-अणु" (giant molecule) बनता है। इसीलिये इसका घनत्व इतना अधिक है, और इसीलिये यह रासायनिक दृष्टि से इतना निष्क्रिय है।

चित्र ७६—हीरे का अणु

यह बड़ी कठिनता से रासायनिक प्रतिक्रिया करता है। बड़ी कठिनता से ही यह जल पाता है। ऊँचे तापक्रम पर जल कर कार्बन द्विऑक्साइड देता है। बहुत सूक्ष्म सी खनिज राख रह जाती है। सोडियम या पोटैसियम कार्बोनेटों के साथ गलाने पर यह धीरे धीरे कार्बन एकौक्साइड में परिणत हो जाता है।

कभी कभी काले हीरे भी पाये जाते हैं। ये वस्तुतः हीरे और ग्रेफाइट के योग से बने होते हैं। सापेक्षतः सस्ते होने के कारण इनका उपयोग काँच काटने, या छेद करने वाली बरमी (drill) में लगाने या नीरंग मणिभों को पौलिश करने में होता है।

ग्रेफाइट (Graphite)—यह साइबेरिया, सीलोन और संयुक्त राज्य अमरीका में पाया जाता है। भारतवर्ष में यह विज़िगापट्टम प्रान्त में, छत्तीसगढ़ रियासत में, कुर्ग और ट्रावनकोर एवं उत्तरी बर्मा में मिलता है। अजमेर, मेरवाड़, पटना और उड़ीसा की रियासत में भी कुछ शिलाओं के बीच में पाया जाता है। लंका का ग्रेफाइट तो बहुत विख्यात था, पर सब खतम हो चुका है। उड़ीसा रियासतों का व्यापार भी सन् १९२४ से बन्द है।

चित्र ७७—ग्रेफाइट तैयार करने की विद्युत् भ्राष्ट्र

साधारण बेरवा कार्बन को अत्यन्त ताप पर रखने से ग्रेफाइट बन जाता है। एकसन (Acheson) की ग्रेफाइट-भट्टी-आग्नेय ईंटों की चौकोर (आयताकार) बनी होती है। भीतर इसके कोक कोयले की रज का अस्तर रहता है। इस भट्टी के भीतर बेरवा कार्बन या कोक भर देते हैं जिसे ग्रेफाइट में परिणत करना होता है। भट्टी में बड़े बड़े कार्बनछड़ों के एलेक्ट्रोड (विद्युत्द्वार) होते हैं। इतनी बिजली की धारा प्रवाहित की जाती है, कि कोक सफेद दमकने लगता है। अब यदि इसे ठंढा किया जाय तो बेरवा कार्बन ग्रेफाइट में परिणत हो जायगा।

ग्रेफाइट ऊपर से चिकना चिकना घोर धूसर वर्ण का पदार्थ है। इसमें एक विशेष आभा होती है। यह षट्कोणीय पत्रों के रूप में होता है। इसके पत्र अभ्रक से मिलते जुलते हैं। यह नरम होता है, और बहुत ही उत्तम उपांजक (lubricant) है। ग्रीज़ या चिकनाई में मिला कर उपांजन के काम में व्यवहृत होता है।

ग्रेफाइट बिजली का अच्छा चालक है। बिजली के बहुत से यंत्रों में "ग्रेफिटीकृत" कार्बन का उपयोग होता है अर्थात् उस कार्बन का जो वायु की अनुपस्थिति में ऊँचे तापक्रम तक तपा लिया गया हो। डायनेमो के ब्रश भी इससे बनते हैं। बिजली के सेलों में भी इसका उपयोग है। इसके बहुधा एलेक्ट्रोड बनते हैं। ग्रेफाइट लिखने की पैन्सिलों के "लेड" (सीसा) बनाने में काम आता है।

ग्रेफाइट हीरे से कुछ कम निष्क्रिय है। ऊँचे तापक्रम पर ही धीरे धीरे यह जलाया जा सकता है। इसकी ताप चालकता बहुत कम है, इसलिए इसका उपयोग कार्बन मूषाओं के बनाने में भी होता है। १००° के नीचे किसी भी रस का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। केवल पोटैसियम क्लोरेट और नाइट्रिक ऐसिड के मिश्रण द्वारा उपचित होकर यह **ग्रेफिटिक ऐसिड*** देता है। ऊँचे तापक्रमों पर तो सभी उपचायक पदार्थों की इस पर प्रतिक्रिया होती है। पोटैसियम नाइट्रेट या क्लोरेट के साथ गरम करने पर यह कार्बन द्विऑक्साइड देता है।

---

* ग्रेफिटिक ऐसिड पीला अविलेय पदार्थ है। यह आर्द्र लिटमस का रंग लाल कर देता है। इसका सूत्र $C_{11} H_4O_5$ या C_3O या $C_{11} O_4$ है। गरम करने पर यह फूल उठता है और एक काला चूर्ण **पायरो ग्रेफिटिक ऑक्साइड**, $C_{22}H_2O_4$, रह जाता है। हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के योग से ग्रेफिटिक ऐसिड हाइड्रोग्रेफिटिक ऐसिड देता है।

पोटैसियम क्लोरेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से ग्रेफाइट एक यौगिक देता है जिसमें हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, और गन्धक हैं। इसे ब्रोडी (Brodie) के अनुसार ग्रेफन सलफेट कहते हैं।

ग्रेफाइट का अणु हीरे के अणु से भिन्न है। इसके अणु में अनेक कार्बन परमाणु सहसंयोज्यताओं से भिन्न भिन्न तलों में बँधे हुये हैं। एक तल में दो कार्बनों के बीच में १.५४×१०^{-८}cm. की दूरी है; पर भिन्न भिन्न तल परस्पर ३.४१×१०^{-८}cm. की दूरी पर हैं। इस तल की दिशा में ही ग्रेफाइट चीरा या फाड़ा जा सकता है। इन तलों के किनारों पर ही रासायनिक प्रतिक्रिया आरम्भ होती है।

चित्र ७८— ग्रेफाइट अणु

ग्रेफाइट को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से तर करके यदि गरम किया जाय, तो कुछ ग्रेफाइट तो फूल उठते हैं, पर कुछ नहीं। इसे लुजी परीक्षण (Luzi's test) कहा जाता है।

अमणिभ (Amorphous) **कार्बन**—साधारणतः बेरवा या अमणिभ कार्बन से अभिप्राय निम्न कोयलों से समझा जाता है—(१) लकड़ी या चीनी का कोयला, (२) दीप कज्जली, (३) जान्तव कोयला, (४) कोक (पत्थर का कोयला आदि) (५) गैस कार्बन और (६) एलेक्ट्रोड कार्बन। ये सभी कार्बन काले अपारदर्शक होते हैं। उनके घनत्व भिन्न भिन्न होते हैं। जैसा पहले कहा जा चुका है, ये कोयले अणु की दृष्टि से भिन्न नहीं हैं। एक्सरश्मि के द्वारा परीक्षण करने पर स्पष्ट हो जाता है कि ये अमणिभ नहीं हैं। इनमें भी बहुत सूक्ष्म रवे हैं, और इन रवों में कार्बन परमाणुओं का वैसा ही विस्तार है जैसा कि ग्रेफाइट में।

लकड़ी का कोयला (Charcoal)—बन में से काटी हुई लकड़ी के ढ़ेर में जब आग लगायी जाती है, तो इसका पानी निकल जाता है, और

यह लकड़ी कोयले* के रूप में बच जाती है। इस कोयले को बुझा कर बाजार में बेचा जाता है। शक्कर का कोयला अति शुद्ध होता है। अच्छी गन्ने की शक्कर को बन्द मूषा में तब तक गरम किया जाता है कि गैसें निकलनी बन्द हो जायं। अब इस कोयले को ग्रेफ़ाइट नली में क्लोरीन के प्रवाह में १०००° पर गरम करते हैं। ऐसा करने पर कोयले में जो हाइड्रोजन बचा हो वह भी दूर हो जाता है (HCl बनकर)। अब इसे फिर धोकर हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करते हैं जिससे शेष बचा क्लोरीन दूर हो जाय। इस विधि से अति शुद्ध कोयला जिसे शक्कर का कोयला कहते हैं मिलता है। इसका घनत्व १.८ है और यह हवा में ४५०° पर जलता है।

मेगनीशियम धातु को कार्बन द्विऑक्साइड में गरम करने पर भी शुद्ध अमणिभ कार्बन मिलता है, जिसमें हाइड्रोजन की उपस्थिति की संभावना नहीं है—

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

लकड़ी के कोयले का उपयोग ईंधन की भांति होता है। लकड़ी में से २५ प्रतिशत तौल के हिसाब से कोयला बैठता है।

लकड़ी के कोयले का घनत्व १.४–१.६ होता है। इतना भारी होने पर भी यह पानी पर तैरता है क्योंकि यह रन्ध्रमय होता है, और छेदों में हवा भरी रहती है। रन्ध्रमय होने के कारण यह अनेक गैसों का अधिशोषण करता है। नारियल का कोयला हीलियम समूह की गैसों के शोषण में काम आता है। यह नारियल के खोपड़े को गरम करके बनाया जाता है।

---

* सूखी लकड़ी २२०° पर भूरी होने लगती है, २८०° पर गहरी भूरी हो जाती है और ३१०° पर काली होकर झुलसने लगती है। ३५०° पर काला कोयला बनता है। लकड़ी के भंजक स्रवण (destructive distillation) पर कोलतार, ऐसिड और स्पिरिट बनती है। लकड़ी के कोयले में ८५ प्रतिशत के लगभग कार्बन होता है।

आजकल लकड़ी ऐसे भट्टों या लोहे के भभकों में, जिसमें बाहर से आग लगती है, गरम की जाती है। हवा कहीं नहीं जाने देते। जो वाष्पशील द्रव बनते हैं, उन्हें ठंढा करके अलग कर लेते हैं। इसमें का पानी में विलेय भाग पायरोलिग्नियस ऐसिड कहलाता है, जिसमें ऐसीटिक ऐसिड, मेथिल ऐलकोहल, और एसिटोन होते हैं। दूसरी चीज कोलतार होती है। लकड़ी गरम करने पर जो गैसें निकलती हैं उन्हें जला कर भभके गरम करने का काम लेते हैं। १०० भाग सूखी लकड़ी में से २५ भाग कोयला, १० भाग तार, ४० भाग पायरोलिग्नियस ऐसिड और २५ भाग गैस मिलती हैं।

१ आयतन नारियल के कोयले में सामान्य दाब और तापक्रम पर गैसों के निम्न आयतन अधिशोषित होते हैं—

अमोनिया	१७१·७	नाइट्रिक ऑक्साइड	७०·५
सायनोजन	१०७·५	कार्बन द्विऑक्साइड	६७·७
नाइट्रस ऑक्साइड	८६·३	ऑक्सीजन	१७·६
एथिलीन	७४·७	नाइट्रोजन	१५

यदि तापक्रम बहुत कम रक्खा जाय तो गैसों की अधिशोषित मात्रा बढ़ जाती है।

	H_2	N_2	O_2	A	He	
०° पर	४	१५	१८	१२	२	आयतन
—१८५° पर	३५	१५५	२३०	१७५	१५	"

दीप कज्जली (Lamp black)—कोयला, मोम, तेल, तारपीन आदि पदार्थ हवा की अनुपयुक्त मात्रा में जब जलते हैं, तो धुआँ निकलता है। चिमनियों में लगी कारिख यही है। हमारे देश में सरसों के तेल को जला कर काजल पारा जाता है। तेल के दिये की लौ पर ठंढा बर्तन रखते हैं। इस पर काजल इकट्ठा हो जाता है जिसे आँख में आँजते हैं।

यह दीप कज्जली बृहत् परिमाण में बनाई जाती है। अमरीका में प्राकृतिक गैसों को एक गोल चक्र के नीचे जलाया जाता है। इस चक्र को निरंतर ठंढा रखते हैं। जो कज्जली इस पर जमा होती है, उसे खुरच लिया जाता है।

ऐसिटिलीन गैस को ६ वायुमंडल दाब पर एकाएक विस्फोट करने पर बहुत शुद्ध कज्जली बनती है। इस प्रतिक्रिया में हाइड्रोजन भी बनता है:—

$$C_2H_2 \rightarrow 2C_2 + H_2$$

दीप कज्जली में २० प्रतिशत के लगभग तेल की अशुद्धियाँ रहती हैं। शक्कर के कोयले के समान क्लोरीन और हाइड्रोजन में गरम करके इन्हें दूर किया जा सकता है। दीप कज्जली का घनत्व १·७८ है।

जान्तव कोयला (Animal charcoal)—यह लोहे के भभकों में हड्डियों के विच्छेदक स्रवण से बनता है। स्रावण-विधि से जो पानी में विलेय अंश बनता है, वह क्षारीय होता है (लकड़ी वाला अम्लीय था)। इसमें अमोनिया और अन्य नाइट्रोजनीय क्षार होते हैं। कुछ अस्थि तैल बनता है जिसे डिपेल तेल (Dippel's oil) कहते हैं; इसमें पिरिडिन होता है।

और कुछ गैसें भी बनती हैं। भभके में जो काला पिंड रह जाता है, उसमें १० प्रतिशत अमणिभ कार्बन, ८० प्रतिशत कैलसियम फॉसफेट और कुछ अन्य पदार्थ होते हैं। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में ये लवण घुल जाते हैं, और जान्तव कोयला बच रहता है।

चीनी के कारखानों में चासनी के शोधन में इसका व्यवहार बहुत होता था। अधिशोषण प्रतिक्रिया से चासनी का मैल कोयले के पृष्ठ पर रह जाता है, और स्वच्छ चासनी नीचे आ जाती है। मैल-दार कोयले को गरम करके पुन-र्जीवित कर लेते हैं। रुधिर का कोयला भी इस काम आता है।

चित्र ७६—भट्ठी में कोयले का भस्मीकिरण

पत्थर का कोयला और कोक—जंगलों के जमीन में दब जाने के कारण भूमि के भीतर कोयले की खानों का जन्म हुआ। इन वनस्पितियों के कालान्तर में रूपान्तर होकर कई प्रकार के पदार्थ मिलते हैं।

सब से पहली अवस्था में पीट (peat) बनता है, इसमें सजीव पदार्थ अधिक होते हैं, और कार्बन ६०% होता है।

दूसरी अवस्था में लिग्नाइट (lignite) बनता है जो पीट की अपेक्षा अधिक कठोर होता है। इसमें ६७% कार्बन होता है।

तीसरी अवस्था बिटुमिनी कोयले (bituminous coal) की है। जिसमें ८०% के लगभग कोयला होता है।

अंतिम अवस्था ऐन्थ्रेसाइट (anthracite) की है जिसमें ९०% कार्बन होता है।

हमारे देश में बोकारो, गिरिडीह, झरिया, रानीगंज आदि स्थलों पर कोयले की अच्छी खानें हैं। झरिया में समस्त देश का ४२% कोयला, और रानीगंज में ३२% कोयला निकलता है। इनमें से अधिकांश तो रेलगाड़ियों के इंजनों के काम आता है। अन्य कारखानों में भी इसका उपयोग होता है। झरिया के कोक में ७६·४५% कार्बन, १६·३७% राख, २·२८% पानी और शेष वाष्पशील अंश होता है। जिस कोयले से यह कोक बनता है उसमें ६०·६८% कार्बन, ११·२१% राख और १४·२८ प्रतिशत वाष्पशील अंश होता है।

खान में से निकले पत्थर के कोयले का जब विच्छेदक स्रवण करते हैं, तो वाष्पशील गैसों को ठंढा करने पर तो कोलतार बनता है और जो कोयला बच रहता है उसे कोक कहते हैं। इसका उपयोग ईंधन के रूप में किया जाता है। इसे जलाने पर धुआँ नहीं निकलता।

गैस कार्बन—जिन भभकों में पत्थर के कोयले का विच्छेदक स्रवण होता है, उनकी दीवारों पर और छत पर जो कज्जली जमा हो जाती है, वह अति शुद्ध कार्बन है। यह बड़ा कठोर होता है। इसे गैस कार्बन कहते हैं। यह बिजली का अच्छा चालक है। इसके एलेक्ट्रोड बनाये जाते हैं।

अमणिभ कार्बन को यदि सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से प्रतिकृत किया जाय तो भूरा विलेय पदार्थ मिलता है, जिसे **मेलिटिक ऐसिड**, (melltic acid) $C_6(COOH)_6$, कहते हैं। यह बैंज़ीन षट् कार्बोक्सिलिक ऐसिड है।

```
              COOH
               |
 HOOC—  /    \  —COOH
        |    |
 HOOC—  |    |  —COOH
         \  /
          |
         COOH
```

लकड़ी के कोयले और पोटैसियम परमैंगनेट के योग से भी यह बनता है।

कोल गैस—कोयले को हवा की अनुपस्थिति में जब बन्द भभकों में गरम किया जाता है तो चार प्रकार के पदार्थ प्राप्त होते हैं—(१) कोल गैस, (२) कोक, (३) कोलतार और (४) अमोनियित द्रव। एक टन कोयले से लगभग १२,००० घनफुट कोल गैस बनती है अर्थात् कोयले की

विषय सूची

१८% (तौल से)। यदि तापक्रम १४००-१५००° रक्खा जाय तो यह पड़ता (yield) २२% तक हो सकता है।

कोल गैस के आधुनिक कारखानों में बड़े आकार के ऊर्ध्वाधर (vertical) भभकों का प्रयोग किया जाता है, पुराने कारखानों में अनुप्रस्थ (horizontal) भभके काम आते हैं। ऊर्ध्वाधर भभकों से लाभ यह है कि बेरोक लगातार काम लिया जा सकता है। इन भभकों में अग्निजित ईंटों का एक मुखस्तम्भ (shaft) होता है जिसके शीर्ष पर गैस-रोधक एक हौपर (टोपी) होती है। इस टोपी को खोलकर बीच बीच में कोयला भभके में और छोड़ा जा सकता है।

भभकों को

चित्र ८०—कोल गैस बनाना

"उत्पादक गैस" (प्रोड्यूसर गैस) से गरम किया जाता है। यह गैस कार्बन एकौक्साइड और हवा का मिश्रण है। तापक्रम लगभग १३००° रहता है। जो गैस यहाँ से उठती हैं, वे एक पुनरुत्पादक (regenerator) में होकर जाती हैं, जहाँ इन व्यर्थ गैसों की गर्मी को भीतर आने वाली हवा ले लेती है।

भभकों से उठी गैसें फिर जल प्रेरित प्रणायकों (hydraulic mains) में जाती हैं, और वहाँ से ये द्रावकों (condenser (में पहुंचती हैं। यहाँ इनका कोलतार ठंढा होकर टंकियों में जमा हो जाता है। अब ये गैसें मार्जकों (scrubbers) में पहुँचती हैं, वहाँ पानी की फींसी (spray) से इनकी धुलाई होती है। मार्जकों में इस प्रकार इन गैसों का सब अमोनिया, और कुछ हाइड्रोसायनिक ऐसिड घुल जाता है। मार्जक से बाहर आयी गैसों में अब भी कुछ गन्धक के यौगिक जैसे कार्बन द्विसलफाइड और हाइड्रोजन सलफाइड, एवं कुछ हाइड्रोसायनिक और कार्वन द्विऑक्साइड रह जाते हैं। अतः इन गैसों को शोधकों (purifiers) में होकर प्रवाहित करते हैं। इन शोधकों में चूना और फेरिक ऑक्साइड (हाइड्रेटित) की ८ फुट मोटी तह होती है। शोधकों में प्रतिक्रियायें इस प्रकार होती हैं—

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(HS)_2 + 2H_2O$$

$$Ca(HS)_2 + CS_2 = \underset{\text{थायोकार्बोनेट}}{CaCS_3} + H_2S$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O$$

$$Fe_2S_3 \xrightarrow{HCN} Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

$$NH_3 + HCN = NH_4CN \xrightarrow[H_2S]{} NH_4CNS$$

इस प्रकार इन शोधकों में मार्जक से बचकर निकली हुई सब गैसें प्रतिक्रिया करके दूर हो जाती हैं।

कोल गैस अनेक ज्वलनशील गैसों का मिश्रण है। इसका संगठन कार्बनीकरण (carbonisation) के तापक्रम पर निर्भर है। साधारणतया कोल गैस में निम्न गैसें होती हैं—

हाइड्रोजन	४३-५५ प्रतिशत	तापजनक गैसें
मेथेन	२५-३५ "	
कार्वन एकौक्साइड	४ ११ "	

ओलिफिन, एसिटिलीन, बेंज़ीन	२–५·५ प्रतिशत		
नाइट्रोजन	२–१२	"	अशुद्धियाँ
कार्बन द्विऑक्साइड	०–३	"	
ऑक्सीजन	०–१·५	"	

अच्छी कोल गैस का तापजनक मान प्रति पौंड १६००० B.Th.U. है (प्रति घन फ़ुट ६०० B.Th.U.)।

ब्रिटिश थर्मल यूनिट (B.Th.U.) अर्थात् अंग्रेजी ताप इकाई वह ताप है जो १ पौंड पानी को १° F गरम करने में लगता है। १ B.Th.U. = ३·९६८ किलोकेलॉरी।

कोल गैस का उपयोग जलाने और प्रकाश के काम में होता है। रासायनिक प्रतिक्रियाओं में अपचायक के रूप में अथवा निष्क्रिय वातावरण प्रदान करने के लिये भी इसका व्यवहार होता है।

उत्पादक गैस (Producr gas)—यह कार्बन एकौक्साइड और नाइट्रोजन गैस का मिश्रण है। जब दहकते कोयले के ऊपर हवा प्रवाहित की जाती है तो यह गैस बनती है।

$$2C + O_2 + (N_2) = 2CO + (N_2)$$

जो कुछ कार्बन द्विऑक्साइड बनती है, उसका भी अपचयन हो जाता है—

$$CO_2 + C = 2CO$$

गैस बनाने का "उत्पादक" (producer)—यह बेलनाकार भट्ठी ऐसा होता है (६-१२ फ़ुट व्यास का, १०-१५ फ़ुट ऊँचा)। अन्दर इसके आग्नेय ईंटों का अस्तर होता है, और बाहर से इस्पात का। नीचे पानी भरा होता है। पानी के सतह के कुछ ऊपर से वायु एक मोटे नल द्वारा भीतर घुसती है। लोहे की छड़ों पर रक्खा हुआ कोक या कोयला धधकता रहता है। भट्ठी के ऊपर एक टोपी (हॉपर) होता है जिससे बीच बीच में कोयला

चित्र ८१—उत्पादक गैस

और डाला जा सकता है। राखी निकालने के लिये भी एक द्वार पेंदे के पास होता है। भट्ठी की दीवार में ऊपर की तरफ एक द्वार प्रोड्यूसर गैस के निकलने का होता है।

नीचे भट्ठी में कार्बन और हवा के योग से पहले तो कार्बन द्विऑक्साइड बनता है—

$$C + O_2 = CO_2 + ९६,९६० \text{ केलारी}..(१)$$

यह गैस ऊपर धधकते कोयलों में पहुँचते पहुँचते एकौक्साइड बन जाती है—

$$CO_2 + C = 2CO — ३०,९६० \text{ केलारी}...(२)$$

पहली प्रतिक्रिया तापक्षेपक (exothermic) है और दूसरी तापशोषक (endothermic)। दोनो प्रतिक्रियाओं का संयुक्त परिणाम + ५८,००० केलॉरी हैं। इसका उपयोग उत्पादक गैस में किया जाता है।

शुद्ध हवा और शुद्ध कार्बन से बनी उत्पादक गैस में आयतन के हिसाब से ३४·७ % CO और ६५·३ % N_2 होता है, पर व्यवहार में नित्य प्रति बनायी जाने वाली गैस में कार्बन एकौक्साइड इतने से कम ही होती है। उत्पादक गैस हवा से भारी और पानी में अविलेय होती है। इसका तापमान सापेक्षतः कम है, और इसकी ज्वाला का तापक्रम भी नीचा होता है। फिर भी सस्ते होने के कारण इसका उपयोग बहुत किया जाता है। मोटर लारियाँ हमारे नगरों में उत्पादक गैस से बहुधा चलती हैं।

जल गैस (वाटर गैस)—अगर दहकते हुये कोक के ऊपर से भाप प्रवाहित की जाय तो कार्बन एकौक्साइड, कार्बन द्विऑक्साइड, और हाइड्रोजन का मिश्रण मिलेगा—

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$$
$$CO + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$$

तापक्रम	प्रतिशत भार विभाजित	गैस का संगठन आयतन से		
		H_2	CO	CO_2
६७५°	८·८	६५·२	४·९	२९·८
८४०°	४१·०	६१·९	१५·१	२२·९
१०१०°	९४·०	४८·८	४९·७	१·५
११२५°	९९·४	५०·९	४८·५	०·६

जैसे जैसे तापक्रम बढ़ता है, कार्बन एकौक्साइड की प्रतिशत मात्रा भी बढ़ती जाती है, जैसा कि निम्न अंकों से स्पष्ट है—

साधारण जल गैस में ४९·१७ प्रतिशत H_2; ४३·७५ % CO, २·७१% CO_2 और शेष थोड़ा सा नाइट्रोजन और मेथेन होती है।

जल गैस बनाने के यंत्रों में कोक के ऊपर पहले हवा प्रवाहित करते हैं जिससे उत्पादक गैस बनती है। तापक्रम इस प्रकार ऊँचा उठ जाता है। इसको "उष्ण प्रवाह" (hot blow) कहते हैं। यह प्रवाह १० मिनट तक रहता है। जब कोयले का तापक्रम बहुत ऊँचा उठ गया तो १ मिनट तक पानी की भाप प्रवाहित करते हैं। इसे "शीत प्रवाह" (cold blow) कहते हैं। जल गैस बनने पर तापक्रम फिर १०००° के नीचे पहुँच जाता है। अब फिर "उष्ण प्रवाह" करते हैं। बारी बारी से दोनों प्रवाह करते रहते हैं।

जल गैस का तापजनक मान काफी ऊँचा है (२८०-३१० B.Th.U. प्रति घन फुट)। इसकी ज्वाला छोटी पर गरम होती है। अतः इसका उपयोग गला कर जोड़ने में (welding) होता है। इस जल-गैस में हाइड्रोजन होता है, अतः बहुत सी जगहों में हाइड्रोजन गैस इस विधि से तैयार करते हैं। यह "कार्बनकृत जल गैस" बनाने के भी काम आती है।

"कार्बनकृत जल गैस"—(Carburetted water gas)—कोल गैस की अपेक्षा जल गैस का तापजनक मान बहुत कम है। कभी कभी कोल गैस को हलका करने के लिये जल गैस का उपयोग करते हैं। अतः यह भी आवश्यकता पड़ती है कि किसी प्रकार जल गैस का तापजनक मान कुछ बढ़ा दिया जाय। यह उद्देश्य जल गैस के कार्बनीकरण से सिद्ध होता है। पेट्रोलियम तेल के भंजन से जो हाइड्रोकार्बन निकलते हैं, उन्हें जल गैस में मिला दिया जाता है।

इसे बनाने के विधान में पहले तो पानी की भाप को कोयले पर प्रवाहित करके वाटर गैस बनाते हैं। फिर यह गैस "कार्बनीकारक" (carburetter) स्तम्भ में जाती है, जिसमें ऊपर से पेट्रोलियम तेल गिरता रहता है। गरमी पाकर तेल का भंजन (cracking) होता है। फिर वाटर गैस और हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण अतितापकों (superheaters) में ले जाते हैं और वहाँ से फिर गरम शोधकों (purifier) में।

कार्बनीकृत जल गैस में निम्न चीजें होती हैं—

H_2	३४–३८ %	CO_2	०.२–२.२ %
CO	२३–२८ %	असंतृप्त हाइड्रोकार्बन	१३–१६ %
संतृप्त हाइड्रोकार्बन	१७–२१%	N_2	२.५–५ %

इस गैस का उपयोग कोल गैस के साथ साथ गरम करने और प्रकाश देने दोनों में होता है।

अर्धजल गैस—(Semi-water gas)—उत्पादक गैस में ३०% गरमी नष्ट हो जाती है, यदि इस गैस का वहीं उपयोग न कर लिया जाय जहाँ यह बनायी जाती है। कार्बन और हवा के योग से जो प्रतिक्रियायें होती हैं, वे तापक्षेपक हैं; पर भाप और कार्बन वाली प्रतिक्रिया तापशोषक है। अतः यदि हम दहकते कोयले पर भाप और हवा दोनों का मिश्रण प्रवाहित करें तो उत्पादक गैस और जल गैस दोनों का लाभ मिल सकेगा। कार्बन-हवा के योग से प्रदत्त ताप का उपयोग कार्बन-भाप वाली प्रतिक्रिया में हो जायगा।

इस प्रकार दहकते कार्बन पर पानी की भाप और हवा के मिश्रण को प्रवाहित करने पर जो गैस मिलती है उसे "अर्ध-जल गैस" कहते हैं। इसमें २७ % CO; १०.६ % H_2, ४.५% CO_2, ५६.३२ % N_2 और शेष अंश मेथेन आदि का होता है।

मिट्टी के तेल की गैस—प्रयोगशालाओं में बर्नरों में जलाने के लिये जिस गैस का प्रयोग होता है वह मिट्टी के तेल (केरोसीन) से बनायी जाती है। इस तेल के भंजन (cracking) करने पर अनेक गैसें निकलती हैं जो ज्वलनशील हैं। इस गैस के कारखाने में मिट्टी का तेल लोहे के भभके के रक्त-तप्त पृष्ठ पर थोड़ा थोड़ा चुआया जाता है। तेल की बूँद जैसे ही भभके पर पड़ी, यह वाष्पीभूत हुई और गरमी के कारण इसका भंजन भी हो गया। मेथेन और एथिलीन श्रेणी के अनेक हाइड्रोकार्बन बनते हैं। यह जलप्रेरित प्रणायकों में होते हुए मार्जकों में पहुँचते हैं, जहाँ पानी से इनकी धुलायी होती है, और गैसों के साथ आया कीचड़ (तार कोल) दूर कर लिया जाता है। फिर गैस के बड़े बड़े संग्राहकों (gas holder) में इन्हें भर लेते हैं।

कार्बन के यौगिक

ऑक्साइड—कार्बन के ४ ऑक्साइड ज्ञात हैं—

(१) मेलिटिक एनहाइड्राइड, $C_{12}O_9$
(२) कार्बन सबौक्साइड, C_3O_2
(३) कार्बन एकौक्साइड, CO
(४) कार्बन द्विऑक्साइड, CO_2

इनके अतिरिक्त C_5O_2 भी सन्दिग्ध रूप से बताया जाता है।

मेलिटिक अनुद या-एनहाइड्राइड, $C_{12}O_9$—अमणिभ कार्बन और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से जो बैंजीन षट् कार्बोक्सिलिक ऐसिड बनता है उसे मेलिटिक ऐसिड कहते हैं। इसका उल्लेख पहले किया जा चुका है। समीप के दो कार्बोक्सिलिक समूहों में से एक-एक अणु पानी का निकल जाय तो मेलिटिक एनहाइड्राइड रह जावेगा—

$$C_6(COOH)_6 - 3H_2O \rightarrow C_{12}O_9$$

कार्बन सबौक्साइड, C_3O_2—यह मेलोनिक ऐसिड (या उसके एस्टर) को फाँसफोरस पंचौक्साइड द्वारा प्रतिकृत करके (३००° और १२ mm दाब पर) बनाया जाता है।

$$CH_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \rightarrow C_3O_2 + 2H_2O$$

$$CH_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} \rightarrow C_3O_2 + 2H_2O + 2C_2H_4$$

इस गैस में तीक्ष्ण गन्ध होती है। बर्फ में ठंढा करने पर द्रव देती है जिसका क्वथनांक ६° है। हलके से गरम करने पर ही विभाजित हो जाती है। यह धूमवान नीली ज्वाला से जलती है।

$$C_3O_2 + 2O_2 = 3CO_2$$

कार्बन एकौक्साइड, CO—इसके बनाने की विधियाँ निम्न हैं—

(१) कार्बन द्विऑक्साइड को काँच की दहन नली में तप्त कोयले पर प्रवाहित करके (उत्पादक गैस देखो)—

$$CO_2 + C = 2CO$$

नली से बाहर निकली हुई गैसों को पोटाश विलयन में यदि प्रवाहित किया जाय तो शेष बचा कार्बन द्विऑक्साइड शोषित हो जायगा।

(२) फॉर्मिक ऐसिड या ऑक्ज़ेलिक ऐसिड में से सान्द्र सलफ़्यूरिक ऐसिड द्वारा पानी निकाल कर—

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

फार्मिक ऐसिड से अकेला कार्बन एकौक्साइड निकलता है, पर ऑक्ज़ेलिक ऐसिड से कार्बन एकौक्साइड और द्विऑक्साइड दोनों गैसें निकलती हैं। कास्टिक पोटाश विलयन में द्विऑक्साइड गैस सोख ली जा सकती है।

सोडियम फॉर्मेट और सलफ्यूरिक ऐसिड को परस्पर गरम करने पर सुविधापूर्वक एकौक्साइड बनता है—

$$HCOO\,Na + H_2\,SO_4 = NaHSO_4 + H_2O + CO$$

(३) पोटैसियम फेरोसायनाइड और सांद्र सलफ़्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से (हलके ऐसिड से HCN निकलता है)—

$$K_4\,Fe\,(\,CN\,)_6 + 8H_2SO_4 + 6H_2\,O$$
$$= 4KHSO_4 + 3\,(\,NH_4\,)_2\,SO_4 + FeSO_4 + 6CO$$

(४) दहकते हुये कोयले पर भाप प्रवाहित करके—("जल गैस" देखो)

$$H_2O + C = CO + H_2 — २९ \text{ कैलॉरी}$$

गुण—यह नीरंग गैस है जिसमें कोई स्वाद या गन्ध नहीं होता। यह बहुत ही विषैली है, यह खून के हीमोग्लोबिन के साथ कार्बोक्सि-हीमोग्लोबिन बनाती है। यदि खून की आधी हीमोग्लोबिन इस प्रकार संयुक्त हो जाय तो प्राणी की मृत्यु हो जाती है। जिन कारखानों के पास धुआँ बहुत होता है, या जहां कोल गैस होती है, वहाँ इस विष से ग्रस्त होने की संभावना बहुत होती है।

इस गैस का घनत्व वायु के घनत्व के बराबर ही है। द्रव कार्बन एकौक्साइड का क्वथनांक —१९०° और द्रवांक —२०७° है। यह स्थायी गैस है। गरम करने पर भी नहीं विभाजित होती। हवा के साथ विस्फोटक मिश्रण बनाती है। विस्फोट* होने पर द्विऑक्साइड बनता है—

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

कार्बन एकौक्साइड बिलकुल शिथिल ऑक्साइड है, अतः यह क्लोरीन से संयुक्त होकर **कार्बोनिल क्लोराइड, या फॉसजीन गैस**, $COCl_2$, देता है—

$$CO + Cl_2 = O = C\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

यदि एकौक्साइड गैस और गन्धक की वाष्पों को गरम नली में होकर प्रवाहित किया जाय तो **कार्बोनिल सलफाइड**, **COS**, बनेगा।

कार्बन एकौक्साइड और गरम कास्टिक सोडा के योग से सोडियम फॉर्मेट बनता है—

$$CO + NaOH = HCOONa$$

कार्बन एकौक्साइड क्यूप्रस क्लोराइड के साथ एक संयोजन यौगिक (योगशील यौगिक) बनाता है।

$$CuCl + CO = CuCl.CO$$

यदि क्यूप्रस क्लोराइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन में कार्बन एकौक्साइड गैस प्रवाहित की जाय, तो यह गैस सोख ली जावेगी। विलयन के सूखने पर रवेदार यौगिक $CuCl.CO.2H_2O$ बनता है। यह यौगिक तभी बनता है, जब पानी या अमोनिया भी मौजूद हो। निर्जल एलकोहल में क्यूप्रस क्लोराइड इस गैस का शोषण नहीं करता।

अनेक धातुयें कार्बन एकौक्साइड के साथ कार्बोनिल बनाती हैं। जैसे निकेल कार्बोनिल $Ni(CO)_4$, कोबल्ट कार्बोनिल $Co(CO)_3$ और $Co_2(CO)_8$; लोह कार्बोनिल $Fe(CO)_4$ और $Fe(CO)_5$, रुथेनियम-कार्बोनिल, $Ru(CO)_2$।

कार्बन एकौक्साइड प्रबल अवकारक गैस है। यह लेड ऑक्साइड को सीसा में परिणत कर देती है—

---

* सन् १८८० में डिक्सन (Dixon) ने यह देखा कि पूर्णतः सुखाली गयी कार्बन एकौक्साइड सर्वथा शुष्क ऑक्सीजन के साथ विस्फोट नहीं देती।

$$CO + PbO = Pb + CO$$

यह ६०° पर आयोडीन पंचौक्साइड I_2O_5, को अपचित करके आयोडीन देता है—

$$I_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + I_2$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग कार्बन एकौक्साइड के अनुमापन में होता है।

फॉसजीन या कार्बोनिल क्लोराइड, $COCl_2$—यह कहा जा चुका है कि कार्बन एकौक्साइड और क्लोरीन के योग से फॉसजीन गैस बनती है। यह योग सूर्य की रोशनी में होता है ; अथवा दोनों गैसों को तप्त जान्तव कोयले पर प्रवाहित करने पर होता है। जॉन डेवी (John Davy) ने १८११ में इस विषैली गैस का पता लगाया था।

कार्बोनिल क्लोराइड बनाने की दूसरी विधि कार्बन चतुः क्लोराइड और धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से है—

$$CCl_4 + 2SO_3 = COCl_2 + S_2Cl_2O_5$$

इस क्लोराइड को कार्बोनिक ऐसिड का ऐसिड-क्लोराइड माना जा सकता है—

$$CO\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \rightarrow CO\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

कार्बोनिक ऐसिड फॉसजीन

यह अमोनिया के साथ यूरिया देता है—

$$CO\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + NH_3 \rightarrow CO\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2HCl$$

यूरिआ

यह ठंढे होने पर द्रव हो जाता है। नीरंग द्रव का क्वथनांक ८.२° है।

कार्बोनिल सलफाइड, COS—इसे कार्बन ऑक्सि सलफाइड भी कहते हैं। सन् १८६७ में थान (Than) ने कार्बन एकौक्साइड और गन्धक वाष्पों को तप्त नली में प्रवाहित करके इसे पहली बार बनाया था—

$$CO + S = COS$$

यह रक्ततप्त कोयले पर गन्धक द्विऔक्साइड प्रवाहित करके भी बनाया जा सकती है।

$$SO_2 + 2C = COS + CO$$

पर इसके बनाने को सबसे सरल विधि हलके सलफ्यूरिक ऐसिड (५ आयतन ऐसिड, ४ आयतन पानी) और अमोनियम थायोसायनेट की २०° पर प्रतिक्रिया से है। थायोसायनेट का उदविच्छेदन इस प्रकार होता है—

$$NH_4CNS \rightarrow NH_3 + HCNS$$
$$HCNS + H_2O = NH_3 + COS$$

प्रतिक्रिया में कुछ HCN और CS_2 भी बनते हैं। गैस को कास्टिक पोटाश के सान्द्र विलयन में प्रवाहित करने पर HCN दूर हो जाता है। फिर गैस को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में होकर और फिर त्रिमेथिल फॉसफीन, $P(CH_3)_3$, पिरिडिन, और नाइट्रोबैंज़ीन के मिश्रण में प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर CS_2 भी दूर हो जाता है।

कार्बोनिल सलफाइड नीरंग, निःस्वाद गैस है जो पानी में कुछ कम पर टोल्वीन में अच्छी तरह विलेय है। १२·५ वायुमंडल दाब पर ०° पर द्रवीभूत होती है; क्वथनांक–५०.२° और द्रवणांक—१३८·२° है। यह बहुत ज्वलनशील है, और नीली, कुछ धूमवान ज्वाला से जलती है। आर्द्र अवस्था में यह ऑक्सीजन के साथ विस्फोट भी देती है—

$$2COS + 3O_2 = 2SO_2 + 2CO_2$$

यदि गरम प्लैटिनम तार की कुंडली इसमें छोड़ी जाय तो इसमें से कार्बन एकौक्साइड मिलता है—

$$COS \rightarrow CO + S$$

क्योंकि प्रतिक्रिया में गन्धक ठोस है, अतः आयतन में कोई अन्तर नहीं आता।

जलीय विलयनों में कार्बोनिल सलफाइड का उदविच्छेदन होकर पहले थायोलकार्बोनिक ऐसिड, OH. CO. SH, बनता है, और फिर हाइड्रोजन सलफाइड—

$$COS + H_2O \rightleftharpoons OH.CO.SH \rightleftharpoons H_2S + CO_2$$

हलके जलीय पोटाश या एलकोहलिक पोटाश के साथ पोटैसियम सलफाइड और कार्बोनेट बनते हैं—

$$COS + 4KOH = K_2S + K_2CO_3 + 2H_2O$$

कार्बन एकौक्साइड का संगठन—कार्बोनिल क्लोराइड और सलफाइड के अध्ययन के अनन्तर हम कार्बन एकौक्साइड के सूत्र की आलोचना कर सकते हैं। यह तो स्पष्ट है कि इसके अणु में एक परमाणु कार्बन का और एक ऑक्सीजन का है। यूडियोमीटर में एक आयतन एकौक्साइड को आधे आयतन ऑक्सीजन के साथ विस्फुटित किया जाय तो १ आयतन कार्बन द्विऑक्साइड बनता है।

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$$

अतः यदि द्विऑक्साइड का सूत्र CO_2 है, तो एकौक्साइड का CO हुआ। इसे हम निम्न रूपों में लिख सकते हैं—

$$=C=O;\ C=O;\ C\equiv O$$

ऋणाणु सिद्धान्त के आधार पर पहले दो सूत्र तो एक ही हैं, और ऐसे अणु को व्यक्त करते हैं जो अति ध्रुवीय होना चाहिए क्योंकि इसमें एक ओर ४ ऋणाणु हैं और दूसरी ओर दो—

$=C=O$ ⁘C××O××

(× ऋणाणु ऑक्सीजन के, ० ऋणाणु कार्बन के)

$C=O$:C:×O××

तीसरे सूत्र से भी ध्रुवीय यौगिक मिलेगा—

C⁘××O×

पर वास्तव में कार्बन एकौक्साइड ध्रुवीय नहीं है। अतः इसके ये तीनों सूत्र ग़लत हैं। इसे चौथे निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त करना पड़ेगा।

$C \equiv O$ (→) :C°××O×

इसमें बीच में ६ ऋणाणु और दोनों ओर दो-दो ऋणाणु हैं। यह सूत्र इस प्रकार समतुलीय होने से अध्रुवीय अणु की रचना व्यक्त करता है।

इसकी पुष्टि इससे भी होती है, कि कार्बन एकौक्साइड दाता (donor) है। इसने ऋणाणुओं का एक युग्म लेकर नए धातुओं के कार्बोनिल और $[Pt(NH_3)_2(CO)_2]Cl_2$ के समान यौगिक बनाता है। इसका परावतनिक (parachor) मान भी इसी की पुष्टि करता है।

कार्बन द्विऑक्साइड, CO_2—पुराने कुओं की भ्रष्ट हवा (foul air)

से परिचय तो हमारा पुराना है। बन्द कमरों में जो घुटन होती है उसका अनुभव भी अति प्राचीन है। अंगूर, महुये या जौ की शराब बनते समय जो गैस निकलती है उसका निरीक्षण भी पुरानी बात है। १६ वीं शताब्दी में वैन हेलमांट (van Helmont) ने खड़िया और सिरके की प्रतिक्रिया से मिली गैस का भी उल्लेख किया है। सन् १७७४ में बर्गमेन (Bergman) ने इसका विशद अध्ययन किया और बाद को लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने इसकी रचना ठीक प्रकार से व्यक्त की।

१० सहस्र भाग वायु में कार्बन द्विऑक्साइड ३ भाग उपस्थित है। इसकी विद्यमानता जीवन में बड़ा महत्त्व रखती है। वनस्पति जीवन और प्राणिजीवन भी इस पर निर्भर है। पेड़ पौधों में जितना कार्बन है, वह जमीन से नहीं मिलता बल्कि हवा की इस गैस से ही। हम लोगों के शरीर का कार्बन वनस्पतिक पदार्थों से मिलता है। हम भोजन खा कर उसके कुछ कार्बन को शरीर में संग्रह कर लेते हैं, और

चित्र —प्रकृति में कार्बन चक्र

कुछ पेट में ईंधन की तरह जलता है जिससे हमें शक्ति मिलती है। यह

ईंधन जला कर हम भी श्वास द्वारा कार्बन द्विऑक्साइड बाहर वायु में फेंकते हैं। इस प्रकार कार्बन भी वायु में चला जाता है। सूर्य के प्रकाश में वनस्पतियाँ अपने क्लोरोफिल की सहायता से फिर कार्बन द्विऑक्साइड ग्रहण करती हैं, और इसका विभाजन करके कार्बन अपने पास रख लेती हैं, और हमारे उपयोग का ऑक्सीजन हवा को दे देती हैं। इस प्रकार कार्बन द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन का चक्र निरंतर चलता रहता है।

कार्बन द्विऑक्साइड बनाने की विधियाँ चार प्रकार की हैं—

(१) कार्बन और इसके यौगिकों को जला कर।

(२) कार्बोनेटों को तपा कर।

(३) कार्बोनेट और ऐसिडों के योग से।

(४) किण्व की प्रतिक्रिया द्वारा जैसे कि शराब बनाते समय।

साधारणतया ईंधन के जलाने पर जो कार्बन द्विऑक्साइड बनता है, वह व्यर्थ जाता है। व्यापारिक मात्रा पर यह गैस कार्बोनेटों को तपा कर बनाते हैं जैसे कि चूने के पत्थर से भट्टों में—

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

इसी प्रकार मेगनीशियम कार्बोनेट से—

$$MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$$

प्रयोगशालाओं में यह गैस संगमरमर पत्थर के टुकड़ों और ऐसिडों के योग से बनायी जाती है—

$$\underset{\text{संगमरमर}}{CaCO_3} + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

$$\underset{\text{खड़िया}}{CaCO_3} + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

शराब बनते समय ग्लूकोज़ और इसी प्रकार की अन्य शर्करायें निम्न प्रकार कार्बन द्विऑक्साइड गैस देती हैं—

$$C_6H_{12}O_6 = \underset{\text{एलकोहल}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

शराब के कारखानों में से इस प्रकार पीपों में से निकली हुई गैस का उपयोग सोडा वाटर के व्यापार में होता है।

कार्बन द्विऑक्साइड यदि बिलकुल शुद्ध बनाना हो तो सोडियम बाइकार्बोनेट को गरम करना चाहिये—

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

या सोडियम कार्बोनेट को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत करना चाहिये—

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

१ भाग सोडियम कार्बोनेट को ३ भाग सोडियम या पोटैसियम द्विक्रोमेट के साथ गरम करके भी शुद्ध गैस बनती है—

$$Na_2CO_3 + Na_2\ Cr_2O_7 = 2Na_2CrO_4 + CO_2$$

बेकिंग पाउडर, अर्थात् पावरोटी, बिसकिट आदि बनाने में जो चूर्ण काम आता है, उसमें सोडियम बाइकार्बोनेट और टारटेरिक ऐसिड के समान कोई मिश्रण होता है। शुष्क रहने पर तो यह कार्बन द्विऑक्साइड नहीं देता; पर पानी पड़ने पर यह गैस निकलती है। पकाते समय गरम किये जाने पर यह गैस फैलती है—

$$2NaHCO_3 + \underset{\text{टारटेरिक ऐसिड}}{[CH\ (OH)\ COOH]_2} =$$

$$\underset{\text{टारट्रेट}}{[CH\ (OH)\ COONa]_2} + 2CO_2 + 2H_2O$$

गुण—कार्बन द्विऑक्साइड गैस नीरंग होती है। इसमें हलका सा मीठा स्वाद होता है, और इसीलिये इसका विलयन स्वादिष्ट लगता है। यह विषैली नहीं है, पर हाँ, इससे श्वास का काम नहीं निकाला जा सकता। पर श्वासकेन्द्रों को यह उत्तेजित कर देती है। अतः यदि किसी का दमघुट रहा हो तो उसे ऑक्सीजन और कार्बन द्विऑक्साइड का मिश्रण सुँघाना लाभदायक है। बन्द कमरों में जो उमस होती है, वह वस्तुतः इस गैस की उपस्थिति के कारण नहीं है। यह तो अत्यन्त आर्द्रता, वायु प्रवाह के अभाव, आदि के कारण है।

यदि गैस पर अधिक दाब डाला जाय अथवा इसे अच्छी तरह ठंढा किया जाय तो यह द्रवीभूत हो सकती है। गैस सिलिण्डर के मुँह के पास से जब गैस निकलते समय एकदम फैलती है, तो इतनी ठण्ढी हो जाती है कि यह बर्फ के समान जम जाती है। द्रव कार्बन द्विऑक्साइड और ऐमिल ऐसीटेट या ईथर के मिश्रण की सहायता से हमें—१००° तापक्रम मिल सकता है। ठोस कार्बन द्विऑक्साइड बिना गले ही वाष्पीभूत होने लगता है। इसका ऊर्ध्वपातन तापक्रम १ वायुमंडल दाब पर—७८·२° है। ठोस कार्बन द्विऑक्साइड को "शुष्क बर्फ" (dry ice) और "शुष्क शीत" (dricold) भी कहते हैं। बर्फ जमाने की मशीनों में इसका व्यवहार होता है।

१५° और सामान्य दाब पर १ आयतन पानी में १·००२ आयतन कार्बन द्विऑक्साइड घुलती है। सोडावाटर की बोतलों में विलयन ८ वायुमंडल दाब पर बनाया जाता है। लगभग ०·२% सोडा भी पानी में घोल दिया जाता है। सभी प्राकृतिक पानियों में यह गैस थोड़ी बहुत घुली हुई है। इसी लिये पानी के भीतर भी कुछ पौधे उगाये जा सकते हैं।

कार्बन द्विऑक्साइड स्थायी गैस है और आसानी से विभाजित नहीं होती। इसमें कोई पदार्थ जलता भी नहीं है, केवल सोडियम, पोटैसियम और मेगनीशियम इसके अपवाद हैं। मेगनीशियम का तार इसमें जलता है, और कार्बन मुक्त हो जाता है—

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$$

पर सोडियम के से साथ प्रतिक्रिया में कार्बोनेट बनता है—

$$3CO_2 + 4Na = 2Na_2CO_3 + C$$

पोटैसियम के साथ २३०°-२४०° पर जो प्रतिक्रिया होती है उसमें १७ प्रतिशत तक पोटैसियम ऑक्ज़ेलेट भी बनता है—

$$2K + 2CO_2 = K_2 C_2O_4$$

हाइड्रोजन गैस के साथ यदि इसका मिश्रण तपाया जाय तो कुछ कार्बन एकौक्साइड भी बनता है।

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$$

पानी में घुल कर कार्बन द्विऑक्साइड कार्बोनिक ऐसिड देता है जो द्विभास्मिक ऐसिड है। इसका आयनीकरण इस प्रकार होता है—

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{--}$$

इस अम्ल के विघटन स्थिरांक इस प्रकार हैं—

$$\frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = ३\cdot०४ \times १०^{-७} \text{ (१८° पर)}$$

$$\frac{[H^+]\,[CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = ६ \times १०^{-११} \text{ (२५° पर)}$$

कार्बन द्विऑक्साइड को वस्तुतः इस कार्बोनिक ऐसिड का अनुद या ऐनहाइड्राइड समझना चाहिये। यह ऐसिड द्विभास्मिक है, इसलिये इसके दो प्रकार के लवण बनते हैं—सामान्य कार्बोनेट, जैसे Na_2CO_3 और बाइकार्बोनेट जैसे, $NaHCO_3$। यदि क्षार आधिक्य में होगा तो सामान्य कार्बोनेट बनेंगे—

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

पर यदि कार्बन द्विऑक्साइड आधिक्य में होगा तो बाइकार्बोनेट बनेगा—

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$

अथवा $$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3$$

चूने के पानी में कार्बन द्विऑक्साइड बुदबुदाने से कैलसियम कार्बोनेट का सफेद अवक्षेप आता है। पर यदि देर तक यह गैस बुदबुदायी जाय तो यह अवक्षेप घुल जाता है क्योंकि कैलसियम बाइकार्बोनेट बनता है जो विलेय है—

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

वनस्पतियाँ कार्बन द्विऑक्साइड का शोषण करके पहले फॉर्मेलडीहाइड, HCHO, बनाती हैं, जिसके बहुलीकरण (polymerisation) से शर्करायें बनती हैं—

$$CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2 \uparrow$$
$$6CH_2O = C_6H_{12}O_6$$
शक्कर

कार्बन द्विऑक्साइड गरम किये जाने पर कार्बन एकौक्साइड और ऑक्सीजन में थोड़ा सा विघटित होता है; पर यदि तापक्रम ऊँचा हो तो बहुत अधिक।

$$2CO_2 \rightleftharpoons CO + O_2$$

भिन्न-भिन्न तापक्रमों पर यह विघटन इस प्रकार है—

तापक्रम °A	१०००°	२०००°	३०००°	३५००°
प्रतिशत विघटन	०·००००२५	२·०५	५४·८	८३·२

परकार्बोनेट—यदि पोटैसियम कार्बोनेट से संतृप्त विलयन का १०° से १५° के बीच में विद्युत्विच्छेदन किया जाय (ऐनोड प्लैटिनम का लेकर), और ऐनोड को रन्ध्रमय सेल में रक्खा जाय तो नील श्वेत अमणिभ अवक्षेप आता है जो पोटैसियम परकार्बोनेट का है!

इसे शीघ्रतापूर्वक ठंढे पानी, एलकोहल और ईथर से धोया जा सकता है और फिर P_2O_5 पर सुखाया जा सकता है। शुष्कावस्था में यह मामूली तापक्रम पर स्थायी है। पर पानी के सम्पर्क में विभाजित होकर ऑक्सीजन देता है।

सोडियम कार्बोनेट के ६% विलयन को ०° पर विद्युत् विच्छेदित करके **सोडियम परकार्बोनेट** $Na_2C_2O_6$, बना सकते हैं। सोडियम कार्बोनेट और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से एक मणिभीय पदार्थ बनता है, जिसका संघटन पहले $Na_2CO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O_2 \cdot H_2O$ समझा जाता था; पर अब तो इसे सोडियम कार्बोनेट जिसमें मणिभीकरण का हाइड्रोजन परौक्साइड हो ($Na_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O_2$) मानते हैं।

पोटैसियम आयोडाइड के ठंढे विलयन में परकार्बोनेट डालने पर **फौरन** आयोडीन निकलता है—

$$K_2C_2O_6 + 2KI = 2K_2CO_3 + I_2$$

सोडियम परौक्साइड और एलकोहल के मिश्रण में कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करने पर सोडियम परकार्बोनेट, $Na_2C_2O_6$, बनता है। यह सोडियम परौक्साइड से संयुक्त होकर **सोडियम परएक-कार्बोनेट**, Na_2CO_4, देता है—

$$Na_2C_2O_6 + Na_2O_2 = 2Na_2CO_4$$

यह पोटैसियम आयोडाइड से आयोडीन **धीरे-धीरे** देता है।

एलकोहल और पोटैसियम परौक्साइड पर कार्बन द्विऑक्साइड के योग से एक दूसरा पोटैसियम परकार्बोनेट, $K_2C_2O_6$, बनता है। यह पहले पोटैसियम कार्बोनेट के समान तत्काल आयोडीन पोटैसियम आयोडाइड से नहीं देता। इस बात में यह भिन्न है। इस प्रकार दो पोटैसियम परकार्बोनेट मिले—ऐलफा और बीटा; इन दोनों को निम्न प्रकार चित्रित किया जा सकता है—

(१) ऐ०-KO.CO.O.O.CO.OK (२) बी०-KO.O.CO.O.CO.OK
(विद्युत् विच्छेदन से)

सोडियम परएककार्बोनेट को Na.O.O.COONa लिखेंगे।

इन सबका संबंध इस प्रकार है—

OH. CO. OH	O. COOH | OH	O. COOH | O.COOH
कार्बोनिक ऐसिड	परएककार्बोनिक ऐसिड	परकार्बोनिक ऐसिड

कार्बन द्विसलफाइड, CS_2 —श्वेत तप्त कार्बन पर गन्धक की प्रतिक्रिया करने पर यह बनता है। प्रयोगशाला में इसका बनाना कठिन है। व्यापारिक मात्रा में तैयार करने के लिये स्तंभाकार भट्टा बनाते हैं जिसमें कोक भरा होता है। भट्टे के आधार के पास कार्बन के दो बड़े एलेक्ट्रोड लगे होते हैं। इनके द्वारा बिजली प्रवाहित करके कोक को उच्च तापक्रम तक दहका लिया जाता है। पार्श्व से गन्धक भट्टे में डालते हैं। यह पिघल कर जब उड़ता है तो इसकी बाष्पें कार्बन से संयुक्त हो जाती हैं—

$$C + 2S = CS_2$$

स्तम्भ के ऊपरी मुँह से निकलने के बाद इन बाष्पों को ठंढा कर लिया

चित्र ८३—कार्बन द्विसलफाइड बनाना

जाता है। इस प्रकार प्राप्त कार्बन द्विसलफाइड को स्रवित करके फिर और शुद्ध कर लेते हैं।

यह नीरंग द्रव है जिसमें बुरी गन्ध होती है (कहा जाता है कि अति शुद्ध कार्बन द्विसलफाइड में ईथर की सी सुगन्ध होती है)। इसकी वाष्पें विषैली होती हैं। यह ४६° पर उबलता है। यह विस्फोटक भी है, और जल्दी आग पकड़ लेता है। यह स्वयं पानी में नहीं घुलता, पर कार्बोनिक पदार्थों के लिये यह अच्छा विलायक है। गन्धक, फॉसफोरस, और आयोडीन भी इसमें घुलते हैं। जलने पर यह गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

कार्बन द्विसलफाइड क्लोरीन के योग से कार्बन चतुःक्लोराइड (क्वथनांक ७७°) और सलफर क्लोराइड (क्वथनांक १३८°) देता है—

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

इन दोनों को आंशिक स्रवण द्वारा अलग किया जा सकता है।

यदि हम कार्बन द्विसलफाइड को कार्बन का अम्लीय सलफाइड मानें, तो यह क्षार-सलफाइडों के साथ गलाने पर थायोकार्बोनेट देगा।

जैसे $Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3$ (थायोकार्बोनेट)
$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ (कार्बोनेट)

कार्बन द्विसलफाइड और हाइड्रोजन के मिश्रण को तप्त प्लैटिनीकृत झाँवां (pumice) पर अथवा तप्त निकेल पर प्रवाहित किया जाय तो हाइड्रोजन सलफाइड मिलेगा।

$$CS_2 + 2H_2 = C + 2H_2S$$

त्रिएथिल फॉसफीन को ईथर में घोला जाय और फिर कार्बन द्विसलफाइड से इसका योग हो तो लाल मणिभीय एक पदार्थ मिलता है जो $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$ है—

```
CS—P(C2 H5)3
 \  /
  S
```

रक्ततप्त ताँबे पर कार्बन द्वि सलफाइड की वाष्पें प्रवाहित होने पर कार्बन मुक्त हो जाता है और क्यूप्रस सलफाइड बनता है।

$$CS_2 + 4Cu = C + 2Cu_2S$$

पानी की भाप और कार्बन द्विसलफाइड की वाष्पें रक्ततप्त ताँबे पर प्रवाहित होने पर मेथेन देती हैं।

$$CS_2 + 6Cu + 2H_2O = CH_4 + 2CuO + 2Cu_2S$$

कार्बन सबसलफाइड, C_3S_2—यह कार्बन सबौक्साइड, C_3O_2, की जाति का है। यदि कार्बन का कैथोड, और एण्टीमनी (जिसमें ७% कार्बन भी हो) का ऐनोड लेकर कार्बन द्विसलफाइड के भीतर विद्युत् चाप बनाया जाय, तो कार्बन सबसलफाइड बनता है। इसका शून्य में स्रवण किया जा

सकता है यदि वाष्पों को—४०° पर ठंडा किया जाय। यह नारंगी रंग का चूर्ण है जिसका द्रवणांक —०·५° है। इसका सूत्र C_3O_2 के समान S:C:C:C:S है। इसमें तीक्ष्ण गन्ध होती है, और आँखों से आँसू बहुत गिराता है। यह ब्रोमीन से संयुक्त होकर ब्रोमाइड, $C_3S_2Br_6$, देता है।

कार्बन एकसलफाइड, $(CS)_n$—कार्बन द्विसलफाइड को धूप में रक्खा जाय तो एक भूरा-सा चूर्ण मिलता है। संभवतः इसमें कार्बन एक-सलफाइड भी हो। थोड़ी सी आयोडीन की उपस्थिति में कार्बन द्विसलफाइड और क्लोरीन के मिश्रण को बन्द नली में गरम करने पर थायोकार्बोनिल क्लोराइड, $CSCl_2$, बनता है। ये दोनों यौगिक क्रमशः CO, और $COCl_2$ की जाति के हैं।

थायोकार्बोनिल क्लोराइड कार्बन द्विसलफाइड और फॉसफोरस पंच-क्लोराइड के योग से १००° पर बन्द नली में गरम करने पर भी बनता है।

$$CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3$$

यह दुर्गन्धमय द्रव है जिसका क्वथनांक ७३·५° है। निकेल कार्बोनिल के योग से यह ठोस एकसलफाइड, $(CS)_n$, देता है।

कार्बन सलफोसेलेनाइड, CSSe, और **कार्बन सलफोटेल्यूराइड** CSTe—यदि ग्रेफाइट का कैथोड लेकर और सेलीनियम और ग्रेफाइट के मिश्रण का ऐनोड लेकर कार्बन द्विसलफाइड के भीतर विद्युत् चाप चलाया जाय तो कार्बन सलफोसेलेनाइड बनेगा जो पीला द्रव है। ऐनोड में यदि सेलीनियम की जगह टेल्यूरियम लिया जाय तो कार्बन सलफोटेल्यूराइड बनेगा जो लाल द्रव है।

थायोकार्बोनिक ऐसिड—यदि कार्बन द्विसलफाइड को कास्टिक सोडा के सान्द्र विलयन के साथ ज़ोर से हिलाया जाय तो यह धीरे धीरे घुलने लगता है। विलयन में सोडियम कार्बोनेट के अतिरिक्त एक नया लवण, **सोडियम थायोकार्बोनेट,** Na_2CS_3 बनता है (कार्बोनेट के ऑक्सीजनों के स्थान में इसमें गन्धक है)।

$$6NaOH + 3CS_2 = 2Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3H_2O$$

कास्टिक सोडा के स्थान में यदि सोडियम सलफाइड का प्रयोग किया जाय तो प्रतिक्रिया और वेग से होगी—

$$Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3$$

सोडियम हाइड्रोजन सलफाइड के एलकोहलिक विलयन में कार्बन द्विसलफाइड डालने पर शुद्ध थायोकार्बोनेट बनता है। ईथर छोड़ने पर इसके हलके नारंगी रंग के रवे बनते हैं जो $Na_2CS_3 \cdot H_2O$ हैं।

सोडियम थायोकार्बोनेट को अम्लीकृत करने पर लाल तेल मिलता है जो **परथायोकार्बोनिक ऐसिड,** H_2CS_4, का है।

कार्बन द्विसलफाइड और सान्द्र अमोनिया के योग से कुछ दिनों में लाल विलयन अमोनियम थायोकार्बोनेट, $(NH_4)_2CS_3$, का बनता है, जिसके मणिभ पीले रंग के होते हैं।

यदि कार्बन द्विसलफाइड को एलकोहलिक पोटाश में घोला जाय तो **पोटैसियम जैन्थेट,** $SC \langle {SK \atop OC_2H_5}$, बनता है।

कार्बोनिक ऐसिड और थायो यौगिकों का सम्बन्ध इस प्रकार है—

CO_2	$CO \langle {OH \atop OH}$	$CS \langle {OH \atop OH}$	$CO \langle {SH \atop OH}$	$CS \langle {SH \atop OH}$
कार्बन द्विऑक्साइड	कार्बोनिक ऐसिड	थायोन-कार्बोनिक ऐसिड	थायोल-कार्बोनिक ऐसिड	थायोल-थायोन कार्बोनिक ऐसिड

$OC \langle {SH \atop SH}$	$SC \langle {SH \atop SH}$	CS_2
द्विथायोल कार्बोनिक ऐसिड	थायो कार्बोनिक ऐसिड	कार्बन द्विसलफाइड

कार्बन फ्लोराइड, CF_4, C_2F_6, C_3F_4 इत्यादि—यदि दहकते कार्बन पर फ्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो ये यौगिक बनते हैं। यह बहुत स्थायी हैं।

कार्बन चतुःक्लोराइड, CCl_4—उत्प्रेरक ऐल्यूमीनियम क्लोराइड की उपस्थिति में क्लोरीन और कार्बन द्विसलफाइड के योग से यह बनता है—

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है, आंशिक स्रवण द्वारा चतुः क्लोराइड को (कथनांक ७७°) गन्धक क्लोराइड (कथनांक १३८°) से अलग कर सकते हैं।

कार्बन चतुः क्लोराइड नीरंग द्रव है जिसकी गन्ध क्लोरोफार्म-सी होती है।

इसकी भापें बहुत भारी होती हैं (हवा से ६ गुनी), अतः छोटी-मोटी आग बुझाने में इनका उपयोग किया जा सकता है। चतुः क्लोराइड स्थायी द्रव है, और विलायक के रूप में इसका उपयोग होता है।

सलफर त्रिऑक्साइड के योग से यह कार्बोनिल क्लोराइड देता है—

$$2SO_3 + CCl_4 = COCl_2 + S_2Cl_2O_5$$

सामान्य रासायनिक द्रव्यों का इस चतुःक्लोराइड पर कोई असर नहीं होता।

इसके समान ही **चतुः क्लोरोएथेन**, $C_2H_2Cl_4$, है। यह आग न पकड़ने वाला द्रव है और पेंटों के घोलने के काम में आता है।

यह यौगिक आयनीकृत नहीं होते।

```
       :Cl:                    H        H
        ·×                     ×·       ×·
   :Cl ×C× Cl:           :Cl×C    ×   C×·Cl:
        ·×                     ×·  ×   ×·
       :Cl:                   :Cl:     :Cl:
```

× ...कार्बन के एलेक्ट्रन।
· ...क्लोरीन के एलेक्ट्रन।
० ..हाइड्रोजन के एलेक्ट्रन।

सायनोजन, C_2N_2—मरक्यूरिक सायनाइड, $Hg(CN)_2$, गरम करने पर सायनोजन गैस निकलती है जिसे पानी के ऊपर इकट्ठा किया जा सकता है, क्योंकि पानी में यह कम ही घुलती है—

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2$$

यह नीरंग गैस है, और परम विषैली। जलने पर यह हरी सी ज्वाला देती है और कार्बन द्विऑक्साइड बनता है—

$$C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$$

यह हैलोजनों के समान पोटैसियम से संयुक्त होकर पोटैसियम सायनाइड देती है—

$$2K + C_2N_2 = 2KCN$$

और उसी प्रकार कास्टिक पोटाश के विलयन के साथ सायनाइड और सायनेट देती है—

$$C_2 N_2 + 2KOH = KCNO + KCN + H_2 O$$

इसका पानी में विलयन धीरे-धीरे उदविच्छेदित होने पर अमोनियम ऑक्ज़ेलेट देता है—

$$C_2 N_2 + 4H_2 O = NH\ OOC.\ COONH_4$$

अथवा CN—CN NH_2—C—C—NH_2 NH_4-OC—C-ONH_4

+ + → ‖ ‖ → ‖ ‖

OH_2 OH_2 O O O O

+ + +

H_2O OH_2 ऑक्ज़ेलेट

ऑक्ज़मा‍इड

CN—समूह उदविच्छेदित होने पर पहले एमाइड-$CONH_2$ और फिर ऐसिड का अमोनियम लवण,—$COONH_4$ देते हैं।

हाइड्रोसायनिक ऐसिड, HCN—एमिगडेलिन ग्लूकोसाइड में यह ऐसिड ग्लूकोज़ से संयुक्त पाया जाता है। यह कड़वे बादामों में होता है।

पोटैसियम सायनाइड या पोटैसियम फेरोसायनाइड को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड (१:१) से गरम करके यह बनाया जा सकता है—

$$KCN + H_2 SO_4 = KHSO_4 + HCN$$

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2 SO_4$$

$$= 3K_2 SO_4 + K_2 \overset{II}{Fe} [Fe(CN)_6] + 6HCN$$

यह परम प्रबल विष है, और बड़ी सावधानी से बन्द आलमारी के भीतर जिसमें वायु का उचित प्रवाह हो बनाना चाहिये। गैस को कैलसियम क्लोराइड भरे U—ट्यूब में प्रवाहित करके शुष्क करना चाहिये और फिर बर्फ-नमक मिश्रण में ठंढा करना चाहिये। इस प्रकार **निर्जल हाइड्रोसायनिक ऐसिड** मिलता है।

हाइड्रोसायनिक ऐसिड नीरंग द्रव है जिसका क्वथनांक २५° है। यह –१५° पर ठोस होता है।

हाइड्रोजन सलफाइड गैस को ३५° तापक्रम पर शुष्क मरक्यूरिक सायनाइड पर प्रवाहित करने पर भी निर्जल हाइड्रोसायनिक ऐसिड बनता है। इसे हिमीकरण मिश्रण (नमक-बर्फ) में ठण्ढा करना चाहिये।

यह निर्बल एक भास्मिक अम्ल है। $क = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = ०.१३ \times १०^{-१०}$

इसके लवणों को **सायनाइड** कहते हैं।

यह विलयन में दो रूपों में विद्यमान रहता है—

$$H—C \equiv N \quad H—N \overrightarrow{=} C$$

इनके कार्बनिक यौगिक सायनाइड और आइसोसायनाइड कहलाते हैं।

$$CH_3—C \equiv N \qquad CH_3—N \overrightarrow{=} C$$

नाइट्राइल या सायनाइड   आइसो नाइट्राइल या आइसो सायनाइड

फेरोसायनाइड—जैसा कि पहले कहा जा चुका है, कोल गैस जिसमें हाइड्रोसायनिक ऐसिड और अमोनिया होते हैं, फेरोसायनाइड बनाते हैं, ताम्र के लवणों में शोषण करने पर अमोनियम क्यूप्रोसायनाइड, $(NH_4)_2 Cu(CN)_3$ बनता है—

$$2CuCl_2 + 4HCN = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2 + 4HCl$$
$$Cu_2(CN)_2 + 4NH_3 + 4HCN = 2(NH_4)_2 Cu(CN)_3$$

प्रयोगशाला में फेरस सलफेट और पोटैसियम सायनाइड के योग से इन्हें बनाते हैं।

$$FeSO_4 + 2KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4Fe(CN)_6$$

पोटैसियम फेरोसायनाइड के सुन्दर पीले मणिभ होते हैं।

फेरोसायनाइडों के विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने पर हाइड्रोफेरोसायनिक ऐसिड, $H_4Fe(CN)_6$, का सफेद अवक्षेप आता है।

फेरिसायनाइड—फेरोसायनाइडों का क्लोरीन, परमैंगनेट आदि से उपचयन करने पर फेरिसायनाइड बनते हैं—

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl$$

$$\left.\begin{array}{l} 2KMnO_4 + 6HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 3H_2O + 5O \\ 10HCl + 5O = 5H_2O + 5Cl_2 \end{array}\right\}$$

$$\therefore KMnO_4 + 8HCl + 5K_4Fe(CN)_6 = 6KCl + MnCl_2 + 5K_3Fe(CN)_6 + 4H_2O$$

पोटैसियम फेरिसायनाइड के लाल-विशेष मणिभ होते हैं। यह उपचायक पदार्थ हैं। लोहे के लवणों के स्थल पर इसका उल्लेख किया जावेगा।

सायनोजन क्लोराइड, CNCl—यदि जलीय हाइड्रोसायनिक ऐसिड में क्लोरीन प्रवाहित किया जाय, तो सायनोजन क्लोराइड बनता है। हिमीकरण मिश्रण में इसे द्रवीभूत किया जा सकता है। इसका क्वथनांक १२·७° है।

$$2HCN + 2Cl_2 = 2CNCl + 2HCl$$

यदि इस द्रव में थोड़ा सा अम्ल छोड़ दिया जाय तो यह शीघ्र बहुलावयवी (polymer) होकर श्वेत ठोस पदार्थ, **सायन्यूरिक क्लोराइड**, $(CNCl)_3$, देता है।

क्षारीय विलयन के संपर्क में सायनोजन क्लोराइड से क्लोराइड और सायनेट बनते हैं—

$$CNCl + 2NaOH = NaCl + NaCNO + H_2O$$

अमोनिया के साथ यह सायनेमाइड देता है—

$$CNCl + NH_3 = CN \cdot NH_2 + HCl$$

सायनिक ऐसिड, HCNO—सायनोजन क्लोराइड सायनिक ऐसिड का क्लोराइड है। यदि पोटैसियम या सोडियम सायनाइड को किसी भी धात्विक ऑक्साइड के साथ गलाया जाय तो पोटैसियम या सोडियम **सायनेट** (KCNO, NaCNO) बनेगा।

$$PbO + KCN = KCNO + Pb$$

यह सायनेट पानी में विलेय है, और इस प्रकार सीसा धातु से पृथक् किया जा सकता है।

पोटैसियम सायनेट को अम्लीकृत करने पर **सायनिक ऐसिड**, HCNO, बनेगा—

$$KCNO + HCl = HCNO + KCl$$

पर यह ऐसिड पानी के संपर्क से शीघ्र ही विभाजित हो जाता है, अमोनिया बनती है, और कार्बन द्विऑक्साइड गैस निकलती है—

$$HCNO + H_2O = CO_2 \uparrow + NH_3$$

पोटैसियम सायनेट और अमोनियम क्लोराइड के योग से अमोनियम सायनेट बनता है—

$$KCNO + NH_4Cl = NH_4CNO + KCl$$

यह पदार्थ गरम करने पर समावयवी यूरिआ में परिणत हो जाता है। प्रतिक्रिया सन् १८२८ में पहले पहल वूलर (Wohler) ने देखी थी—

$$NH_4CNO \rightarrow CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$$

सायनाइड के परीक्षण—विलेय सायनाइड लवण पानी में सायनाइड आयन, CN^-, देता है—

$$KCN \rightleftharpoons K^+ + CN^-$$

(१) यदि इस विलयन में रजत नाइट्रेट का विलयन छोड़ा जाय तो रजत-सायनाइड, AgCN, का सफेद अवक्षेप आवेगा जो नाइट्रिक ऐसिड में घुल जाता है।

$$K^+ + CN^- + Ag^+ + NO_3^- = AgCN\downarrow + K^+ + NO_3^-$$

(२) यदि सायनाइड विलयन में कास्टिक सोडा और फिर फेरस सलफेट और फेरिक क्लोराइड के विलयनों की कुछ बूँदें डाली जायँ, और गरम किया जाय तो फेरोसायनाइड बनता है।

$$\left.\begin{array}{l} FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl \\ FeSO_4 + 2KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4 \\ Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4Fe(CN)_6 \end{array}\right\}$$

अब इस भूरे मैले अवक्षेप में सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालें, और विलयन को उबालें, तो फेरिक हाइड्रौक्साइड तो घुल जायगा, और **प्रशियन नील** का गहरा नीला रंग रह जायगा।

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$

$$FeCl_3 + K_4Fe(CN)_6 = \underset{III}{Fe}\ K\ \underset{II}{Fe}(CN)_6 + 3KCl$$

(३) यदि सायनाइड के विलयन को पीले अमोनियम सलफाइड, $(NH_4)_2S_2$, के साथ जल ऊष्मक पर सुखायें तो पोटैसियम थायोसायनेट, KCNS, बनता है। यह फेरिक क्लोराइड के साथ फेरिक थायोसायनेट, $Fe(CNS)_3$, का खूनी लाल रंग देगा।

$$KCN + (NH_4)_2S_2 = KCNS + (NH_4)_2S$$

$$3KCNS + FeCl_3 = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

थायोसायनिक ऐसिड, HCNS—यदि पोटैसियम सायनाइड और गन्धक को साथ साथ गलाया जाय तो पोटैसियम थायोसायनेट बनता है—

$$KCN + S = KCNS$$

इसी प्रकार यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड को गन्धक और सोडा के साथ गरम किया जाय तो भी थायोसायनेट बनता है—

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 + 6S = 6KCNS + CO_2 + FeO$$

पीले अमोनियम सलफाइड के योग से थायोसायनेट कैसे बनता है, इसका उल्लेख अभी ऊपर कर चुके हैं। ये सब लवण थायोसायनिक ऐसिड के हैं। यदि बेरियम थायोसायनेट के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड का विलयन छोड़ा जाय तो थायोसायनिक ऐसिड, HCNS, मुक्त अवस्था में मिल सकता है—

$$Ba(CNS)_2 + H_2SO_4 = 2HCNS + BaSO_4 \downarrow$$

यदि क्षीण दाब में इसका स्रावण करें, तो इसका पीला सा द्रव पदार्थ मिलेगा।

ऊपर कहा जा चुका है कि फेरिक लवणों के विलयन के साथ थायोसायनेट खूनी लाल रंग फेरिक थायोसायनेट, $Fe(CNS)_3$, का देते हैं।

अमोनियम सायनेट के समान अमोनियम थायोसायनेट भी १४०° तक गरम किये जाने पर समावयवी थायोयूरिआ देता है।

$$NH_4CNS \rightarrow NH_2CSNH_2$$

थायो यूरिआ

प्रश्न

१. ईंधन के योग्य कार्बन से कौन सी गैसें तैयार की जाती हैं? तुम्हारी प्रयोगशाला के लिए कैसे गैस तैयार करते हैं? (पंजाब १९४४)

२. जल-गैस (वाटर गैस) के बनाने की व्यावसायिक विधि बताओ। इससे शुद्ध हाइड्रोजन कैसे प्राप्त करोगे? (बनारस, १९४४)

३. कार्बन के विविध रूपों का उल्लेख करो। ग्रेफाइट और हीरे के अणुओं में क्या अन्तर है?

४. कार्बन एकौक्साइड कैसे तैयार करोगे? इस यौगिक के संगठन की विवेचना करो!

५. कार्बन के कौन-कौन सलफाइट जानते हो? कार्बन द्विसलफाइड बनाने की व्यापारिक विधि बताओ।

६. सायनिक ऐसिड कैसे बनाओगे? सायनाइडों की परीक्षा कैसे करोगे?

७. कार्बोनिल क्लोराइड, कार्बन सबौक्साइड, मेलिटिक ऐसिड, और कार्बोनिल सलफाइड पर सूक्ष्म टिप्पणियाँ लिखो।

अध्याय १५

चतुर्थ समूह के तत्त्व (२)–सिलिकन, वंग और सीसा

ख–उपसमूह में जर्मेनियम, वंग और सीसा, यह तीन तत्त्व हैं, और सिलिकन के बाद से शाखा का आरम्भ होता है। इन चारों तत्त्वों की तुलना निम्न प्रकार की जा सकती है—

	सिलिकन	जर्मेनियम	वंग (टिन)	सीसा (लेड)
भौतिक गुण तत्त्व के रासायनिक गुण	मुख्यतः अधातु केवल उपचायक रसों और हाइड्रोजन फ्लोराइड द्वारा प्रतिकृत। (कार्बन के समान)	धातु या उपधातु Cया Si से अधिक क्रियाशील। उपचायक रसों को छोड़कर अन्य अम्लों से अप्रभावित।	विशेषतया धातु प्रतिक्रियाओं में धातु के समान। केवल अन्तर नाइट्रिक ऐसिड के साथ जब कि ऑक्साइड मिलता है।	विशेषतया धातु जैसे अन्य धातुओं के।
हाइड्राइड	अनेक अस्थायी। कुछ अपने आप ज्वलनशील।	एक हाइड्राइड GeH_4, अस्थायी।	SnH_4 (?), अस्थायी, साधारण तापक्रम पर भी।	अनिश्चित।
द्विसंयोज्य यौगिक	नहीं	$GeCl_2$ प्रबल अपचायक।	प्रबल अपचायक	बिलकुल अपचायक नहीं।
ऑक्साइड	अम्लीय या शिथिल	अम्लीय और क्षारीय	अम्लीय और क्षारीय	अम्लीय और क्षारीय
हैलाइड	आयनीकृत नहीं, शीघ्र उदविच्छेदित	आयनीकृत नहीं	चतुः हैलाइड आयनीकृत नहीं, पर द्विहैलाइड आयन देते हैं।	चतुः हैलाइड अस्थायी और आयनीकृत नहीं, द्विहैलाइड आयनीकृत।
ऑक्सि लवण	नहीं	नहीं	चतुः संयोज्य वंग के ऑक्सि लवण अस्थायी। द्विसंयोज्य के ऑक्सिलवण होते हैं।	चतुः संयोज्य सीसा का ऑक्सि लवण होता है। द्विसंयोज्य के अन्य स्थायी ऑक्सि लवण होते हैं।

कार्बन और सिलिकन—कार्बन और सिलिकन अनेक प्रकार से समान हैं। कार्बन वनस्पतिक जीवन का आधार है और सिलिकन खनिज जगत् अथवा अकार्बनिक जगत्। दोनों का महत्त्व बराबर है। निम्न यौगिकों को देखने से दोनों की समानता और स्पष्ट हो जाती है—

	कार्बन	सिलिकन
द्विऑक्साइड	CO_2 (गैस)	SiO_2 (ठोस)
ऐसिड	H_2CO_3	H_2SiO_3 (मेटा)
हाइड्राइड	अनेक और स्थायी CH_4, C_2H_6, C_6H_6 इत्यादि	SiH_4, Si_2H_6 आदि अनेक बने हैं, पर अस्थायी
हैलाइड	CCl_4, CI_4 ये आयनीकृत नहीं होते और बहुत स्थायी हैं।	$SiCl_4$, SiI_4 आयनीकृत नहीं होते, पर शीघ्र उदविच्छेदित हो जाते हैं।
ऐसिड	(COOH, COOH) ऑक्ज़ेलिक, इसी प्रकार HCOOH (फॉर्मिक)	SiOOH.SiOOH सिलिकन ऑक्ज़ेलिक। इसी प्रकार HSiOOH, सिलिकोफॉर्मिक।
यौगिक	$CHCl_3$ (क्लोरोफार्म) $CHBr_3$ CHI_3	$SiHCl_3$ (सिलिको-क्लोरोफार्म) $SiHBr_3$ $SiHI_3$

कार्बन और सिलिकन में इतनी समानता होते हुये भी अन्तर है।

(१) कार्बन द्वि ऑक्साइड गैस है पर सिलिका ठोस दृढ़ पदार्थ है।

```
                O       O       O
                |       |       |
O=C=O,      —Si—O—Si—O—Si—
                |       |       |
                O       O       O
                |       |       |
            —Si—O—Si—O—Si—
                |       |       |
                O       O       O
```

कार्बन द्विऑक्साइड का अणु छोटा है, पर SiO_2 का अणु जैसा एक्स-रश्मियों से चित्रित होता है, दानव-आकार का है।

(२) सिलिकन चतुःक्लोराइड बहुत उदविच्छेदित होता है, पर कार्बन चतुःक्लोराइड स्थायी यौगिक है। ऐसा ही अन्तर क्लोरोफार्म और सिलिको-क्लोरोफार्म में है।

(३) सिलेन, SiH_4, क्षार, सिलवर नाइट्रेट और ताम्र लवणों द्वारा शीघ्र विभाजित हो जाता है, पर मेथेन, CH_4, बहुत स्थायी है।

(४) सिलिसिक ऐसिड कार्बोनिक की अपेक्षा अधिक स्थायी है, विशेष-तया अम्लों के प्रभाव के प्रति, क्योंकि CO_2 वाष्पशील है।

(५) सिलिको-ऑक्ज़ेलिक ऐसिड उतना स्थायी नहीं जितना कि ऑक्ज़ेलिक।

(६) कार्बन की अधिकतम सहसंयोज्यता ४ है, पर सिलिकन की ६। इसी लिये SiX_4 के समान यौगिक उन यौगिकों के साथ जिनमें ऋणाणुओं का एकाकी युग्म होता है, योगशील यौगिक देते हैं—

वंग और सीसे की ऋणात्मक प्रवृत्ति—ये दोनों तत्त्व मुख्यतया धातु हैं पर फिर भी चौथे समूह के होने के कारण इनके किन्हीं किन्हीं यौगिकों में ऋणात्मकता की झलक मिल जाती है। मेथेन के समान वंग और सीसे के अनेक हाइड्राइड नहीं होते, पर फिर भी मेगनीशियम-वंग मिश्र धातु पर ऐसिड के प्रभाव से एक अस्थायी SnH_4 का पता चला है। विद्युत् विच्छेदक स्फुल्लिंग प्रतिक्रिया से सीसे का हाइड्राइड भी बना है, पर इन हाइड्राइडों का बाहुल्य नहीं है।

जैसे सिलिसिक ऐसिड से सिलिकेट बनते हैं, वैसे ही स्टैनेट और प्लम्बेट भी पाये जाते हैं, पर ये ज़िंकेट और ऐल्यूमिनेट से अधिक मिलते-जुलते हैं। स्टैनेट तो काफी स्थायी हैं। थायोस्टैनेट भी बनते हैं। स्टैनस हाइड्रौक्साइड का विलयन कॉस्टिक सोडा में घुल कर सोडियम स्टैनाइट भी देता है। कास्टिक सोडा और सीसे के लवण के योग से प्लम्बाइट भी बना

है। ऑर्थो-प्लम्बेट ($H_4 PbO_4$ के लवण) और मेटा-प्लम्बेट ($H_2 PbO_3$ के लवण) स्थायी यौगिक हैं।

वंग और सिलिकन—कुछ यौगिकों में वंग और सिलिकन के यौगिकों में काफी समानता पायी गयी है।

सिलिकन	वंग
१. $SiCl_4$, नीरंग—वाष्पशील द्रव। $Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$	$SnCl_4$ नीरंग वाष्पशील द्रव। $Sn + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_4$
२. $SiCl_4 \xrightarrow{H_2O}$ सिलिसिक ऐसिड।	$SnCl_4 \xrightarrow{H_2O}$ स्टैनिक ऐसिड।
३. SiH_4 अधिक स्थायी	Sn-Mg मिश्रधातु + $HCl \rightarrow SnH_4$ (अस्थायी)
४ SiF_4 $SiF_4 \rightarrow K_2 SiF_6$	SnF_4 $SnF_4 \rightarrow K_2 SnF_6$
५. ऑर्थोस्टैनेट स्थायी $Mg_2 SiO_4$	बहुत कम मिलते हैं, $Co_2 SnO_4$। स्टैनेट अधिकतर मेटा होते हैं।
६. नाइट्रेट आदि लवण नहीं मिलते	सभी लवण मिलते हैं।

सिलिकन, Si
[Silicon]

ऐसा कहा जाता है कि सिलिकन के दो रूप होते हैं, पर यह बात संदिग्ध ही है। इसके दो ये रूप प्रसिद्ध हैं—(१) **अमणिभ** सिलिकन और **वज्र** सिलिकन (**एडेमेंटाइन**)। कुछ लोग ग्रेफाइट के समान एक सिलिकन की और कल्पना करते हैं, पर यह निश्चयात्मक नहीं है।

सिलिकन प्रकृति में सिलिकेट, क्वार्ट्ज, फ्लिंट, बालू आदि के रूप में पाया जाता है। बहुत दिन पूर्व सिलिका को चूना और ऐल्यूमिना के समान पार्थिव पदार्थ माना जाता था, पर सन् १६६६ में ओट्टो टेकेनियस (Otto Tachenius) ने इसकी आम्लिकता की ओर ध्यान आकर्षित कराया। सिलिका ऐसिडों में अविलेय पर पोटाश में घुल कर सिलिकेट देता है। सिलिका की आम्लिकता के आधार पर ही धातुविज्ञान में यह धातु गल्य (slag) बनाता है (लोह सिलिकेट आदि)।

सिलिकन तत्त्व—सिलिकन का ऑक्सीजन के प्रति बड़ा स्नेह है, अतः सिलिका (जो सिलिकन द्विऑक्साइड है) से सिलिकन प्राप्त करना बड़ा कठिन हो जाता है। इसके लिये या तो बहुत ऊँचा तापक्रम चाहिये या कोई प्रबल अपचायक पदार्थ।

(१) सन् १८२३ में बर्ज़ीलियस ने पोटैसियम सिलिको-फ्लोराइड को पोटैसियम धातु के साथ गला कर सिलिकन बनाया—

$$K_2SiF_6+6K=4KF+Si$$

(२) बिजली की भट्टी में कार्बन के साथ गला कर सिलिका का अपचयन किया जा सकता है—

$$SiO_2+2C=Si+CO_2$$

(३) सिलिका को कैलसियम कार्बाइड द्वारा भी अपचित कर सकते हैं—

$$5SiO_2+2CaC_2=2CaO+4CO_2+5Si$$

(४) वात भट्टी में कार्बन और लोहे के साथ सिलिका को गरम करने पर भी सिलिकन मिलता है।

$$4SiO_2+4Fe+C=CO_2+2Fe_2O_3+4Si$$

(५) यदि प्रयोगशाला में आसानी से सिलिकन बनाना हो तो सिलिका को मेगनीशियम चूर्ण के साथ गरम करना चाहिये—

$$SiO_2+2Mg=2MgO+Si$$

क्वार्ट्ज को पीस कर अच्छी तरह सुखा लेना चाहिये और फिर मेग-नीशियम चूर्ण की उचित मात्रा मिलानी चाहिये (प्रतिक्रिया की उग्रता को कम करने के लिये थोड़ा सा-क्वार्ट्ज का ½- निस्तप्त मेगनीशिया भी मिला देना उचित है)। पोर्सिलेन की बन्द मूषा में सावधानी से गरम करना चाहिये। जब प्रतिक्रिया ठण्ढी पड़ जाय, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड द्वारा मेग-नीशियम ऑक्साइड को घोल कर दूर कर देना चाहिये। फिर प्लेटिनम की कटोरी में हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से जो कुछ अप्रतिकृत सिलिका बचा हो अलग कर देना चाहिये। शेष पदार्थ सिलिकन है जिसे धोकर सुखाया जा सकता है।

इन विधियों से अमणिभ (बेरवा) सिलिकन बनता है। यह हलका भूरा जलग्राही चूर्ण है, आपेक्षिक घनत्व २·३५।

वज्र सिलिकन (ऐडेमेंटाइन सिलिकन)-Adamantine Silicon—

यह पोटैसियम सिलिको-फ्लोराइड को लोहे की मूषा में ऐल्यूमीनियम के साथ गला कर बनाया जा सकता है।

$$3K_2SiF_6 + 4Al = 4AlF_3 + 3Si + 6KF$$

ऐल्यूमीनियम के स्थान में सोडियम या जस्ता भी ले सकते हैं। जस्ते के साथ लम्बी सुई के रूप के रवे मिलते हैं जो वज्र सिलिकन के हैं। ऐल्यूमीनियम के साथ ६ भुजाओं के पत्र मिलते हैं जिन्हें कभी-कभी ग्रेफाइटिक सिलिकन भी कहते हैं। दोनों प्रकार के ये सिलिकन वस्तुतः समअष्टफलकीय हैं। इनका घनत्व २·३६ है।

गुण—वज्र-सिलिकन और अमणिभ सिलिकन के भौतिक गुणों में बड़ा अन्तर है। अमणिभ सिलिकन अधिक क्रियाशील है। इस अन्तर का कारण वस्तुतः कणों के आकार और पृष्ठ का अन्तर है। अमणिभ सिलिकन महीन चूर्ण होता है, अतः रसों द्वारा क्रिया होने के लिये अधिक पृष्ठ प्राप्त है।

अमणिभ (amorphous) सिलिकन—यह भूरे या लाल रंग का चूर्ण है (आ० घ. २·३५) यह ऊँचे तापक्रम पर गलता है। ऑक्सीजन में मध्यम लाल रंग तक गरम किये जाने पर यह तेज रोशनी के साथ जलता है—

$$Si + O_2 = SiO_2$$

हवा में गरम करें तो ऊपर से झुलस कर रह जाता है।

फ्लोरीन गैस में इसे डाल दिया जाय तो यह मामूली तापक्रम पर ही जल उठता है और फ्लोराइड बनता है—

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

निम्न रक्तताप पर यह क्लोरीन और ब्रोमीन से भी संयुक्त होकर क्लोराइड, $SiCl_4$, और ब्रोमाइड, $SiBr_4$, देता है।

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$$

यह गन्धक और नाइट्रोजन से भी युक्त हो सकता है।

अमणिभ सिलिकन पानी में नहीं घुलता और न किसी अम्ल में ही घुलता है। केवल नाइट्रिक ऐसिड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के मिश्रण में घुल जाता है।

पानी की भाप के साथ रक्तताप पर इसकी निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2$$

उबलते हुये पानी के साथ भी कुछ प्रतिक्रिया इसी तरह की होती है। सिलिकन क्षार के सान्द्र विलयनों में घुल जाता है—

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

सोडियम नाइट्रेट, सोडियम कार्बोनेट, पोटैसियम क्लोरेट आदि के साथ गलाने पर भी क्षार-सिलिकेट बनते हैं।

$$2Si + 4KClO_3 = 2K_2SiO_3 + 2Cl_2 + 3O_2$$

मणिभ या वज्र सिलिकन—इसका घनत्व २·३६ है। ज़ोर से गरम करने पर भी यह हवा या ऑक्सीजन में नहीं जलता। पर यह क्लोरीन में जलता है, और फ्लोरीन में भी जल उठता है। यदि सिलिकन को अधिक ज़ोरों से गरम किया जाय तो धूसर रंग के दाने मिलेंगे जिनका घनत्व २·०० है। यह नाइट्रिक और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिडों के मिश्रण द्वारा प्रभावित होता है। क्षारों के साथ अमणिभ सिलिकन की सी ही प्रतिक्रिया देता है—

$$2NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर कार्बन मुक्त हो जाता है—

$$Na_2CO_3 + Si = Na_2SiO_3 + C$$

परमाणुभार—सिलिकन के वाष्पशील यौगिकों के आधार पर जो वाष्प-घनत्व निकलता है, उसके हिसाब से इसका परमाणुभार २८ के निकट मालूम होता है। कार्बन और सिलिकन की समानता से भी इसका स्थान आवर्त्त संविभाग में असंदिग्ध है, और ड्यूलौंग-पेटी नियम से भी इसकी पुष्टि होती है (यदि २००°C के ऊपर आपेक्षिक ताप लिया जाय)।

सिलिकन का रासायनिक तुल्यांक ७ है, और संयोज्यता इसलिये चार हुई। सिलिकन हैलाइड, $SiCl_4$ या $SiBr_4$, की ज्ञात मात्रा पानी में घोल कर और फिर उसे तपा कर कितना सिलिका, SiO_2, मिला, यह जान कर सिलिकन का ठीक-ठीक परमाणुभार मालूम किया जा सकता है। यह भार २८·०६ निकलता है।

हाइड्राइड—सिलिकन के कई हाइड्राइड बनाये गये हैं, जिनमें से निम्न उल्लेखनीय हैं—

यौगिक	सूत्र	द्रवणांक	क्वथनांक
सिलिको-मेथेन (एकसिलेन)	SiH_4	−१८५°	−११२°
सिलिको-एथेन (द्विसिलेन)	Si_2H_6	−१३२°	−१५°
सिलिको-प्रोपेन (त्रिसिलेन)	Si_3H_8	−११७°	५३°
सिलिको-ब्यूटेन (चतुःसिलेन)	Si_4H_{10}	−९३·५°	८०°–९०°
ब्रोमो-सिलेन	SiH_3Br	−९४°	१·९°
द्विब्रोमो-सिलेन	SiH_2Br_2	−७०·१°	६६°
द्विसिलोक्सेन (ईथर की तरह)	$SiH_3\cdot O\text{-}SiH_3$	−१४४°	−१५·२°

(१) विद्युत् चाप के तापक्रम पर सिलिकन और हाइड्रोजन संयुक्त होकर सिलिको-मेथेन, SiH_4, देते हैं। $Si + 2H_2 \rightleftharpoons SiH_4$

यदि मेगनीशियम चूर्ण को अमणिभ सिलिका के साथ २ : १ अनुपात में मूषा में तपाया जाय तो **मेगनीशियम सिलिसाइड,** $MgSi_2$, बनता है जो नीला-सा मणिभीय पदार्थ है। यदि इसे एक फ्लास्क में (जिसकी हवा निकाल कर हाइड्रोजन भर दिया गया हो) हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत किया जाय तो सिलिकन के कई हाइड्राइडों और हाइड्रोजन का गैसीय मिश्रण मिलता है, जो अपने आप ज्वलनशील है।

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$

यदि पानी में यह मिश्रण प्रवाहित किया जाय तो इसका प्रत्येक बुलबुला हवा के संपर्क में आते ही जल उठेगा। इस प्रकार ज्वाला के वलय ऊपर उठते हुये दिखायी पड़ेंगे (जैसे फॉसफीन में होते हैं)।

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

इस गैस-मिश्रण को पानी से धोकर, फिर कैलसियम क्लोराइड और फॉस-फोरस पंचौक्साइड पर सुखाया जा सकता है। द्रावक मिश्रणों में भिन्न-भिन्न तापक्रमों पर ठंढा करके इसमें से अनेक हाइड्राइड पृथक् किये गये हैं, जिनका उल्लेख ऊपर की सारणी में किया गया है।

शुद्ध एक-सिलेन, SiH_4, त्रि-एथिल सिलिको-फॉर्मेट को सोडियम के साथ गरम करके बनाया जा सकता है—

$$4SiH(OC_2H_5)_3 = SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4$$
एथिल ऑर्थो सिलिकेट

त्रिएथिल सिलिको-फॉर्मेट सिलिको-क्लोरोफार्म, $SiHCl_3$, और निरपेक्ष एलकोहल के योग से बनाया जाता है—

$$SiHCl_3 + 3C_2H_5OH = SiH(OC_2H_5)_3 + 3HCl$$

एक-सिलेन (सिलिको-मेथेन) रक्ततप्त नली में प्रवाहित करने पर विभाजित हो जाता है—

$$SiH_4 = Si + 2H_2$$

वह दाहक क्षारों के योग से हाइड्रोजन देता है—

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$$

ताम्र लवणों के विलयन में प्रवाहित करने पर यह ताम्र सिलिसाइड, Cu_2Si, देता है। यह रजत लवणों के योग से चाँदी देता है।

$$SiH_4 + 4AgNO_3 = Si + 4Ag + 4HNO_3$$

(२) लीथियम सिलिसाइड, Li_6Si_2 और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से **द्विसिलेन** या **सिलिकोएथेन**, Si_2H_6, बनता है—

$$Li_6Si_2 + 6HCl = 6LiCl + Si_2H_6$$

यह साधारण तापक्रम पर स्थायी गैस है, पर ३००° पर विभाजित हो जाता है—

$$Si_2H_6 \rightarrow 2Si + 3H_2$$

यह बैंज़ीन और कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है, क्षार के साथ यह वैसी ही प्रतिक्रिया देता है जैसा कि एक-सिलेन।

$$Si_2H_6 + 2H_2O + 4NaOH = 2Na_2SiO_3 + 7H_2$$

(३) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और कैलसियम सिलिसाइड के योग से संभवतः सिलिको-एसिटिलीन, Si_2H_2, बनता है—

$$CaSi_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2Si_2$$

(४) सिलेन और ठोस ब्रोमीन के योग से –८०° पर SiH_3Br, और SiH_2Br_2 के समान ब्रोमो-यौगिक बनते हैं। पानी और ब्रोमो-सिलेन के योग से एक नीरंग ज्वलनशील गैस **द्विसिलौक्सेन**, $(SiH_3)_2O$ बनती है, जो द्विमेथिल ईथर, $(CH_3)_2O$ के समान है—

$$2SiH_3Br + H_2O = 2HBr + SiH_3-O-SiH_3$$

सिलौक्सीन, $Si_6H_6O_3$—सन् १९२२ में कौट्स्की ने हलके एलकोहलीय हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और कैलसियम सिलिसाइड, $CaSi_2$, के योग से इसे तैयार किया था। यह सफेद मणिभीय पदार्थ है। संगठन में बैंज़ीन के समान लगता है।

सिलौक्सीन

सिलिकन एकौक्साइड, SiO—सिलिका को बिजली की भट्टी में गरम करने पर सिलिकन एकौक्साइड बनता है। यह सिलिकन और सिलिका का मिश्रण माना जा सकता है।

सिलिका, या सिलिकन द्विऑक्साइड, SiO_2 —यह (मणिभीय) और अमणिभ (बे रवा) दोनों रूपों का मिलता है। इसके साधारणतया तीन रवेदार रूप पाये गये हैं—कार्ट्ज, त्रिडाइमाइट, और क्रिस्टोबेलाइट। इन तीनों में से हर एक के दो-दो और भेद हैं, ऐलफा (ऐ०) और बीटा (बी०)। इन सब की मणिभ-आकृतियाँ अलग-अलग तरह की हैं। इनकी साम्यावस्थायें और संक्रमण तापक्रम नीचे दिये जाते हैं—

ऐ०—कार्ट्ज $\overset{५७५^\circ}{\rightleftharpoons}$ बी०—कार्ट्ज $\overset{८७०^\circ}{\rightleftharpoons}$ बी०—त्रिडाइमाइट $\overset{१४७०^\circ}{\rightleftharpoons}$ बी०—क्रिस्टोबेलाइट

बी०—त्रिडाइमाइट $\downarrow\uparrow$ १६३° → बी०—त्रिडाइमाइट

बी०—क्रिस्टोबेलाइट $\uparrow\downarrow$ २००° → ऐ०—क्रिस्टोबेलाइट

बी०—त्रिडाइमाइट $\downarrow\uparrow$ ११७° → बी०—त्रिडाइमाइट

यदि बी०—क्रिस्टोबेलाइट को धीरे धीरे ठंढा किया जायगा, तो बी०—त्रिडाइमाइट और अन्त में ऐ०—कार्ट्ज मिलेगा। पर यदि शीघ्र तेजी से ठंढा कर के तापक्रम २००° तक लाया जाय तो ऐ०—क्रिस्टोबेलाइट बनेगा। इसी प्रकार बी०—त्रिडाइमाइट को वेग से ठंढा करने पर ११७° के निकट ऐ०—त्रिडाइमाइट बनता है।

चित्र ८४—सिलिका और क्वार्ट्ज

क्वार्ट्ज—इसके नीरंग स्वच्छ मणिभ होते हैं। इसका घनत्व २·६६ है। क्वार्ट्ज़ के लेन्सों का उपयोग चश्मा बनाने या प्रकाश सम्बन्धी यन्त्रों को तैयार करने में होता है। कभी कभी रंगीन या अपारदर्शक क्वार्ट्ज भी मिलते हैं। इसकी मणिभ-आकृति बड़ी दुरूह है, मानो यह षष्ठ षट्कोणीय प्रिज्म हो और सिरों पर षट्कोणीय पिरामिड, पर फिर भी यह त्रिनताक्ष जाति का है (चित्र ८४)।

त्रिडाइमाइट—इसका घनत्व २·२८ है। क्वार्ट्ज की अपेक्षा कम पाया जाता है। अधिकतर इसके मणिभों में षट्भुजीय पत्र होते हैं।

क्रिस्टोबेलाइट—सन् १९१२ में श्वार्ज (Schwarz) ने चूर्ण किये हुये क्वार्ट्ज को १५००° पर गला कर इसे तैयार किया था। इसका घनत्व २·३४ है।

कृत्रिम विधि से क्वार्ट्ज बनाना—यदि जलयुक्त सिलिका को विलेय काँच (सोडियम सिलिकेट) के विलयन के साथ काँच की बन्द नली में गरम किया जाय तो क्वार्ट्ज के छोटे छोटे टुकड़े बनते हैं।

अगर काँच की नली में केवल विलेय काँच लिया जाय तो तपाने पर थोड़ा सा नली का काँच इसमें घुल जाता है। ठंढा करने पर सिलिका जम जायगा। लगभग १८०° के ऊपर क्वार्ट्ज बनता है, और नीचे तापक्रमों पर त्रिडाइमाइट।

श्लेष या कोलायडीय सिलिका के १०% विलयन को बन्द नली में २५०° तक देर तक गरम करने पर क्वार्ट्ज के बड़े मणिभ बनते हैं।

सिलिका की सभी जातियाँ ऑक्सिहाइड्रोजन ज्वाला में १७१०° के निकट पिघलती हैं और बिजली की भट्टी में २२३०° के निकट उबलती हैं। पिघलने से कुछ पूर्व इतनी नरम हो जाती हैं कि उनके तार खींचे जा सकते हैं।

अमणिभ सिलिका प्रकृति में कई रूपों में पाया जाता है। क्वार्ट्ज के बड़े पत्थर ऊपरी दृष्टि से अमणिभ ही प्रतीत होते हैं, पर वस्तुतः उनमें मणिभ क्वार्ट्ज के अतिसूक्ष्म कण हैं। अनेक प्रकार के रत्न मणिभ और अमणिभ सिलिका के मिश्रण हैं। रत्नों में निम्न उल्लेखनीय हैं—

चैलकेडोनी—पीला, अर्धपारदर्शक

कार्नीलियन—लाल

सार्ड —भूरा लाल

क्राइसोप्रेज़—सेब सा हरा

ओनिक्स —लाल

फ्लिंट —पीला, लाल या काला (लोहे के ऑक्साइडों के कारण)

ओपल —कई प्रकार का।

शुद्ध सिलिका—यदि खनिज के सिलिकेटों को सोडियम और पोटैसियम कार्बोनेटों के साथ प्लैटिनम की मूषा में गलाया जाय तो मेटासिलिकेट बनते हैं—

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

गले हुए द्रव्य को पीस करके सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ उबालने पर लोहा आदि अशुद्धियाँ तो घुल जाती हैं, और लुआबदार सिलिसिक ऐसिड का अवक्षेप आ जाता है। इसे छान और धोकर जलकुंडी पर सुखाया जाता है। जब तक सब लोहा दूर न हो जाय, इसे बार बार उबलते सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से धोया जाता है। बाद को प्लैटिनम प्याली में तपाकर सुखा लेते हैं।

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$$

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$$

यह पानी और सभी ऐसिडों में (फॉसफोरिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिडों को छोड़ कर) अविलेय है। गरम सान्द्र दाहक क्षारों में यह घुल जाता है।

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

सिलिका और लेड ऑक्साइड ऊँचे तापक्रम तक गलाने पर लेड सिलिकेट देते हैं—

$$PbO + SiO_2 = PbSiO_3$$

सिलिसिक ऐसिड—सोडियम या पोटैसियम सिलिकेट के विलयन में ऐसिडों के डालने पर लुआबदार सिलिका का अवक्षेप आता है, जो पानी में भी थोड़ा सा विलेय है एवं क्षार, सोडियम कार्बोनेट और अम्लों में भी। हवा में सुखाये जाने पर इसमें १६ प्रतिशत पानी बच रहता है जिसके अनुसार इसका सूत्र $SiO_2 \cdot H_2O$ अथवा H_2SiO_3 ठहरता है। इसको **मेटासिलिसिक ऐसिड** कहते हैं।

इसे यदि १००° तापक्रम पर सुखाया जाय तो कुछ पानी और उड़ जाता है। अब १३% पानी बच रहता है, और इस समय सिलिका अलेविय बन जाता है, और अधिक गरम करने पर पानी धीरे धीरे कम तो होता जाता है, पर यदि इस कमी के वेग का वक्र खींचा जाय, तो उसमें कहीं पर भी कोई ऐसी अपवादता नहीं प्रतीत होती जिसके आधार पर हाइड्रेट होने की कल्पना की जा सके। ५००° के निकट सभी पानी अलग हो जाता है।

जब सिलिकन फ्लोराइड, SiF_4, को पानी के संपर्क में लाया जाता है तो जो श्लिष या लुआबदार सिलिका मिलता है, उसे ईथर से धोकर छन्ने कागजों के बीच में सुखा लिया जाय, तो जो ऐसिड मिलता है उसका संगठन H_4SiO_4 (या $SiO_2 \cdot 2H_2O$) प्रतीत होता है। इसे **ऑर्थो सिलिसिक ऐसिड** कहते हैं।

$$SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + H_4SiO_4$$

ऑर्थो-और मेटा-सिलिसिक ऐसिडों में सम्बन्ध इस प्रकार है—

$$\mathrm{F{-}\overset{\displaystyle F}{\underset{\displaystyle F}{Si}}{-}F} \xrightarrow{H_2O} \mathrm{HO{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle OH}{Si}}{-}OH} \xrightarrow{-H_2O} \mathrm{O{=}Si}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \mathrm{O{=}Si{=}O}$$

सिलिकन फ्लोराइड — ऑर्थो-सिलिसिक ऐसिड — मेटा-सिलिसिक ऐसिड — सिलिका

वस्तुतः ऑर्थो ऐसिड का मुक्त रूप में रहना संदिग्ध ही है। संभव है यह दोनों ऐसिड बहुलावयवी होकर रहते हों—$(H_4SiO_4)_4$ और $(H_2SiO_3)_4$। इन दोनों ऐसिडों से बने सिलिकेट प्रकृति में बहुत पाये जाते हैं।

कोलायडीय या श्लैष सिलिसिक ऐसिड—यदि सोडियम सिलिकेट विलयन को १००° तक गरम किया जाय और फिर इसमें हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड छोड़ा जाय, तो सिलिका जेल, $SiO_2 . 2H_2O$, का अवक्षेप आता है। पर यदि १०० c.c. ठंढे हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड (१ भाग सान्द्र में १ भाग पानी) को २०० c.c. ठंढे "जल-कांच" के विलयन में (३०% सोडियम सिलिकेट के हिसाब का विलयन) डाला जाय तो सिलिसिक ऐसिड का **श्लैष या कोलायडीय** विलयन जिसे विलय या **सौल** (Sol) भी कहते हैं मिलता है। यदि इस

चित्र ८५—ग्रैहम-(श्लैष रसायन का जन्मदाता)

विलय का पार्चमेंट कागज में अपोहन (dialysis) किया जाय तो इसका सोडियम क्लोराइड सब बाहर निकल आवेगा और सिलिसिक ऐसिड विलय कागज के थैले में रह जायगा।

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

कोलायडीय विलयों को शुद्ध करने की इस अपोहन विधि का प्रयोग ग्रैहेम (Graham) ने सबसे पहले सन् १८६१ में किया था।

सिलिकेट—यह कहा जा चुका है कि भूमंडल की समस्त शिलाओं का मुख्य अंश सिलिकेट है। इन सिलिकेटों की भिन्न भिन्न प्रकार की रचना मिलती है। हम यह कह सकते हैं कि मुख्यतया सब सिलिकेट ६ काल्पनिक सिलिसिक ऐसिडों के लवण हैं। यह सब ६ काल्पनिक ऐसिड ऑर्थो-सिलिसिक ऐसिड में पानी की भिन्नता करके उत्पन्न किये जा सकते हैं—

१. **ऑर्थो-सिलिसिक ऐसिड**—H_4SiO_4—इसके लवण ऑर्थो-सिलिकेट। उदाहरण—**जरकोन**, $ZrSiO_4$; **ओलिविन**, Mg_2SiO_4 ; **गार्नेट**, $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ ।

२. **मेटा-सिलिसिक ऐसिड**—H_2SiO_3, अर्थात् ($H_4SiO_4 - H_2O$)। इसके लवण मेटा-सिलिकेट। उदाहरण—**वोलेस्टोनाइट**, $CaSiO_3$; **बेरील**, $Be_3Al_2(SiO_3)_6$; **ऐस्बेस्टस** $Mg_3Ca(SiO_3)_4$।

३. **ऑर्थो-द्विसिलिसिक ऐसिड**—$H_6Si_2O_7$, अर्थात् ($2H_4SiO_4 - H_2O$ । इसके लवण ऑर्थो-द्विसिलिकेट। उदाहरण—**सरपेंटाइन**, $Mg_3Si_2O_7$; **केओलिनाइट**, $Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$ ।

४. **मेटा-द्विसिलिसिक ऐसिड**—$H_2Si_2O_5$, अर्थात् ($2H_4SiO_4 - 3H_2O$)। इसके लवण मेटा-द्विसिलिकेट। उदाहरण—**पेटेलाइट** $LiAl(Si_2O_5)_2$ ।

५. **ऑर्थो-त्रिसिलिसिक ऐसिड**—$H_8Si_3O_{10}$, अर्थात् ($3H_4SiO_4 - 2H_2O$)। इसके लवण ऑर्थो-त्रिसिलिकेट। उदाहरण—**मेलिलिथ**, $Ca_4Si_3O_{10}$ ।

६. **मेटा-त्रिसिलिसिक ऐसिड**—$H_4Si_3O_8$, अर्थात् ($3H_4SiO_4 - 4H_2O$)। इसके लवण मेटा-त्रिसिलिकेट। उदाहरण—**ऑर्थोक्लेज**, $KAlSi_3O_8$।

जिन सिलिकेटों की रचना इन ६ समूहों में से किसी के अनुकूल नहीं है, वे अधिकतर भास्मिक लवण समझे जाते हैं, जैसे **सायनाइट**, $(AlO)_2SiO_3$ अथवा $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ।

ऊपर वर्णित ६ सिलिसिक ऐसिडों को निम्न प्रकार चित्रित किया जा सकता है।

१. ऑर्थो-सिलिसिक ऐसिड २. मेटा-सिलिसिक ऐसिड ३. ऑर्थो- द्विसिलिसिक ऐसिड

४. मेटा-द्विसिलिसिक ऐसिड

५. ऑर्थो त्रिसिलिसिक ऐसिड

६. मेटा-त्रिसिलिसिक ऐसिड

सिलिकेट आयनों की रचना—एक्स-रश्मि के चित्रों द्वारा यह पता चला है कि सिलिकेटों में Si और O परमाणुओं के बीच की दूरी, (Si–O), १.६२A° है और दो ऑक्सीजनों के बीच की दूरी, (O–O), २.७A° है।

ऑर्थो सिलिकेट, Na_4SiO_4, से ऑर्थो सिलिकेट आयन, SiO_4^{----}, मिलती है जिस पर ४ ऋणात्मक आवेश हैं (अर्थात् ४ सोडियम परमाणुओं से ४ एलेक्ट्रोन इसने ले लिये हैं)।

$$Na_4SiO_4 \rightarrow 4Na^+ + SiO_4^{----}$$

ये चारो एलेक्ट्रोन सिलिकन के चारो ओर एकसाँ प्रस्तृत हैं। यदि सिलिकन को चतुष्फलक के केन्द्र में माना जाय तो ४ ऑक्सीजन ४ विद्युत् आवेशों सहित चतुष्फलक के एक एक कोने पर स्थिति होंगे।

$$SiO_4^{----} = \begin{matrix} {}^-O & & O^- \\ & Si & \\ {}^-O & & O^- \end{matrix}$$

जो सिलिकेट ऑर्थो नहीं है उनमें दो जाति के ऑक्सीजन परमाणु होंगे। एक तो वे जो एक ही ओर सिलिकन परमाणुओं से आबद्ध हों, और दूसरे वे जो दोनों ओर दो सिलिकन परमाणुओं से आबद्ध हों। दूसरे प्रकार के इन ऑक्सीजन परमाणुओं पर ऋणात्मक आवेश नहीं होता। उदाहरणतः—

$$Na_6Si_2O_7 = 6Na^+ + Si_2O_7^{------}$$

सिलिकेट आयन पर छः ऋणात्मक आवेश हैं, और कुल ७ ऑक्सीजन हैं। स्पष्टतः १ ऑक्सीजन ऐसा है जिस पर कोई आवेश नहीं है अर्थात् यह दूसरी जाति का है—अर्थात् दोनों ओर सिलिकन परमाणुओं से आबद्ध है—

```
                O-        O-
                |         |
SiO ६-     -O—Si—O—Si—O-
                |         |
                O-        O-
```

यदि किसी सिलिकेट में दो से अधिक सिलिकन परमाणु हों, तो दो संभावनायें हो सकती हैं। या तो प्रोपेन, ब्यूटेन आदि के समान, सब सिलिकन परमाणु एक ही खुली शृंखला में हों—

—Si—O—Si—O—Si— जैसे —C—C—C—

अथवा साइक्लो-प्रोपेन, सायक्लो-ब्यूटेन आदि के समान बन्द वलय (closed rings) में हों—

इन आयनों की संयोज्यता की संख्या तो उन ऑक्सीजनों की संख्या पर निर्भर है जिन्होंने सोडियम परमाणुओं से ऋण आवेश प्राप्त किये हैं। एलेक्ट्रोन प्राप्त कर के ये ऑक्सीजन परमाणु एक ही ओर सिलिकन से आबद्ध होंगे। शेष आक्सीजन परमाणु दोनों ओर सिलिकन से आबद्ध होंगे। कुछ उदाहरण हम देते हैं—

(१) $Na_6Si_3O_9 \rightarrow 6Na^+ + Si\,O$ ६-
सिलिकेट आयन पर ऑक्सीजन के

इसमें सिलिकेट आयन पर ६ ऋण आवेश हैं, जो ऑक्सीजन के ६ परमाणुओं पर स्थित होंगे। कुल ऑक्सीजन परमाणु ९ हैं, अतः ३ ऑक्सीजन दोनों ओर सिलिकन से आबद्ध होंगे—

सिलिकेट आयन, Si_3O_9 ६-

(२) $Na_8Si_4O_{12} \rightarrow 8Na^+ + Si_4O_{12}^{8-}$

इसमें सिलिकेट आयन पर ८ ऋण आवेश हैं; जो ८ ऑक्सीजन परमाणुओं पर स्थित हैं। कुल ऑक्सीजन परमाणु १२ हैं। अर्थात् ४ ऑक्सीजन परमाणु दोनों ओर सिलिकन से आबद्ध हैं—

सिलिकेट आयन $Si\,O_1{}^{8-}$

(३) $Na_{12}Si_6O_{18} \rightarrow 12Na^+ + Si_6O_{18}^{12-}$

इस सिलिकेट आयन पर १२ ऋण आवेश हैं, जो १२ ऑक्सीजन परमाणुओं पर स्थित हैं। कुल ऑक्सीजन परमाणु १८ हैं, अतः ६ ऑक्सीजन परमाणु दोनों ओर सिलिकन से संयुक्त हैं। यह यौगिक रचना में सायक्लो-हेक्सेन के समान है।

(४) मेटा सिलिकैट, Na_2SiO_3, अपने बहुलावयव रूप में (Na_2SiO_3)x होता है।

$$(Na_2SiO_3)_x = 2xNa^+ + (SiO_3)_x^{2x-}$$

इसमें प्रत्येक सिलिकन के साथ ३ ऑक्सीजन परमाणु हैं, जिनमें से २ परमाणुओं पर ही ऋण आवेश है। प्रत्येक शेष तीसरा ऑक्सीजन दोनों ओर सिलिकन परमाणुओं से आबद्ध होगा। इसे निम्न प्रकार चित्रित कर सकते हैं।

```
 O̅  O̅    O̅   O̅   O̅   O̅
  \ /      \ /     \ /
—Si—O—Si—O—Si
              |
              O
              |
—Si—O—Si—O—Si
  / \      / \     / \
 O̲  O̲    O̲   O̲   O̲   O̲
```

यह विवृत या खुली शृंखला की सूत्र रचना (fibre structure) है। एक्सरश्मि से इसका समर्थन होता है।

काँच और उसका व्यवसाय—भारतवर्ष में रेह मिट्टी जिसमें बालू भी मिली रहती है, और चूने को गला कर बहुत पुराने समय से काँच बनता रहा है। कभी कभी इसमें क्वार्टज् या स्फाटिक भी पीस कर मिलाया जाता रहा है। मध्यप्रान्त के बुलढाना प्रान्त की लोनर झील के तट पर सन् १८५६ में काँच की चूड़ियाँ बनाने की दो फैक्टरियाँ थीं। मैसूर में जहाँ स्फटिक होता है, लगभग १५० वर्ष से चीतलद्रुग प्रान्त में कारखाना रहा है। पंजाब में २०० वर्ष पुराना व्यवसाय अब तक चला आता रहा है।

आजकल हमारे देश में काँच के कई कारखाने हैं। इन सबके लिये शुद्ध अच्छी बालू आवश्यक है। बिहार-उड़ीसा में मंगलहाट और पीर पहाड़ के बालू के पत्थर साधारण काँच के लिये अच्छे हैं। भागलपुर की पथरघट्टा बालू में लोहा नहीं है। लघड़ा और बड़गढ़ (नैनी) के निकट की अच्छी शुद्ध बालू कई कारखानों में काम आती है। होशिपुर जिले के जैजों दोआब और जयपुर रियासत के सवाई माधोपुर में भी अच्छी बालू होती है। प्रयाग, फीरोजाबाद, बहजोई, अमृतसर, लुधियाना आदि में काँच के अच्छे कारखाने हैं। पर०

इस देश के लगभग ३० कारखानों से भी हमारी माँग पूरी नहीं होती है। सन् १९३२-३३ में १ करोड़ ८७ लाख रुपयों का काँच देश में बाहर से आया जिसमें ३५.५ % चूड़ियों के रूप में था, १२.६ % दानों के रूप में (मोती आदि), १४ % बोतलों के रूप में और १२ % दरवाज़ों में लगाने के काँच के शीशों के रूप में। विलायती काँच का सोडा अधिकतर अमोनिया-सोडा विधि से बनाया जाता है। काँच बनाने में सोडियम सलफेट, सुहागा, और सोडियम नाइट्रेट का भी भिन्न भिन्न उद्देश्यों से उपयोग होता है।

काँच की कोई एक परिभाषा देना कठिन है। यह अमणिभ, कठोर और भंजनशील होता है। यह कुछ आम्लिक ऑक्साइडों जैसे सिलिका, बोरिक ऑक्साइड, और फॉसफेरिक ऑक्साइड को धात्विक ऑक्साइडों (जैसे सोडियम, पोटैसियम, कैलसियम, सीसा आदि के) के साथ गलाने से बनता है। गले हुये द्रव्य को इतनी शीघ्रता से ठंढा किया जाता है कि काँच के सिलिकेट मणिभ न हो सकें। इसे अतिशीतलीकृत (super-cooled) द्रव समझना चाहिये।

(क) काँच बनाने में निम्न **आम्लिक ऑक्साइडों** का विशेष प्रयोग होता है—

(१) **सिलिका**, SiO_2 —यह बालू के रूप में लिया जाता है। बालू के कण एक आकार के होने चाहिये। न इतने बड़े हों कि प्रतिक्रिया होवे ही नहीं, और न इतने छोटे हों कि प्रतिक्रिया ज़ोरों से होवे। इसमें लोहे का ऑक्साइड या कार्बनिक अशुद्धियाँ नहीं होनी चाहिये।

(२) **बोरन त्रिऑक्साइड**, B_2O_3 —यह बोरिक ऐसिड या सुहागा के रूप में छोड़ा जाता है। यदि कम प्रसार-निरूपक (coefficient of expansion) का काँच बनाना हो तो इसका उपयोग करना चाहिये।

(३) **फॉसफोरस का ऑक्साइड**, P_2O_5—यह कैलसियम फॉसफेट के रूप में छोड़ा जाता है। आर्सीनियस ऑक्साइड, As_2O_3, का और इसका उपयोग धुँधले काँच बनाने में होता है।

(ख) इनके अतिरिक्त निम्न **भास्मिक ऑक्साइडों** का प्रयोग होता है—लीथिया, सोडा, चूना, पोटाश, बेराइटा, मेगनीशिया, सीसे का और जस्ते का; कभी कभी रुबीडियम का ऑक्साइड भी उपयोगी होता है।

सोडियम ऑक्साइड के लिये सोडा राख, Na_2CO_3, सोडियम नाइट्रेट, या सोडियम सलफेट और कार्बन का मिश्रण काम में लाते हैं। पोटाश पोटैसियम कार्बोनेट या नाइट्रेट के रूप में और कैलसियम चूने या कैलसियम कार्बोनेट के रूप में लेते हैं। यदि ऊँचे वर्त्तनांक का काँच बनाना हो तो बेरियम कार्बोनेट का उपयोग होता है।

चूना और सीसे के ऑक्साइड के स्थान में जस्ते के ऑक्साइड के उपयोग से ताप-विरोधी काँच बनता है।

(ग) काँच के रंग—यदि रंगदार काँच बनाने हों तो गले हुये काँच में कुछ धात्विक लवण या ऑक्साइड मिलाने चाहिये। किस पदार्थ से कैसा रंग आवेगा यह नीचे दिया जाता है—

पदार्थ	रंग
कार्बन	एम्बर रंग
कैडमियम सलफाइड	नीबू सा पीला
कोबल्ट ऑक्साइड	गहरा नीला
क्यूप्रस लवण	लाल
क्यूप्रिक लवण	मोरकंठ सा नीला
कैसियस का पर्प्ल (गोल्ड क्लोराइड)	लाल
पोटैसियम द्विक्रोमेट	हरा या हरित पीला
फेरस लवण	हरा
फेरिक लवण	हरा
मैंगनीज़ ऑक्साइड	हलके लाल से काले तक
सोडियम यूरेनेट	पीला प्रतिदीप्तक
सेलेनियम	लाल

भट्टियाँ—काँच बनाने के सब मसाले अच्छी तरह से महीन पीस कर मिलाये जाते हैं, और यदि आवश्यक हो तो मिला कर फिर पिसाई करते हैं। इस मिश्रण का नाम "बैच" (batch) है। इसे या तो टैंक भट्टी के टैंक में या घट-भट्टी (pot furnace) के घट में भरते हैं।

घट-भट्टी—काँच बनाने का घट बन्दर के रूप की मिट्टी की बनी हुई विशाल मूषा होती है। अनेक घट भट्टी के चारों ओर एक वृत्त में रक्खे होते हैं। आग का विधान पुनरुत्पादन सिद्धान्त (regenerative) के आधार पर होता है अर्थात् भट्टी से जो गैसें गरम होकर उठती हैं, वे फिर भट्टी में आने वाली हवा को अपनी गरमी दे देती हैं, इस प्रकार गरमी का व्यर्थ नुकसान नहीं होता।

टैंक भट्टी—इसमें आयताकार एक हौज सा होता है जिसमें काँच गलाया जाता है। यह उत्पादक गैस (producer gas) से गरम किया जाता है। इसमें भी पुनरुत्पादन सिद्धान्त का उपयोग करते हैं जैसा ऊपर कहा गया है।

"बैच" में पुराने काँच के टुकड़े भी मिला दिये जाते हैं जिन्हें **"कलेट"** (cullet) कहते हैं। इनके मिलाने पर बैच के गलने में सहायता होती है। द्रवणांक कम हो जाता है। जब सब मसाला गल गया तो बीच बीच में परीक्षा करते रहते हैं कि यह काम योग्य है या नहीं, और इसमें से कार्बन द्वि ऑक्साइड और गन्धक द्वि ऑक्साइड के बुलबुले बन्द हो गये या नहीं। जब ऐसा हो जाय, तो इसे "प्लेन" (plain) कहते हैं। अब गरम करना बन्द कर देते हैं, और भट्टी को ठंढा होने देते हैं। जो मैल ऊपर उतरा आता है उसे काँछ कर अलग कर देते हैं। इस काँच से फिर जो चीज़ें चाहें बनाते हैं। मुँह की साँस से फुला कर बोतल, चिमनी आदि तैयार की जाती हैं। ऐसा करने को काँच फुलाना या फूँकना (glass blowing) कहते हैं।

भट्टी की प्रतिक्रियायें—साधारण काँच कैलसियम सोडियम सिलिकेट $CaO. Na_2O. 5SiO_2$ होता है। बालू और सोडियम कार्बोनेट को साथ साथ गलाने पर काँच सा जो पदार्थ मिलता है, उसे **जल-काँच** (water glass) कहते हैं क्योंकि यह पानी में विलेय है—

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

इसी प्रकार की प्रतिक्रिया से कैलसियम सिलिकेट बनता है (चूने के पत्थर और बालू के योग से)—

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

चूने के पत्थर, सोडा और बालू तीनों को साथ साथ गलाने पर कैलसियम सोडियम सिलिकेट बनेगा—

$$CaCO_3 + Na_2CO_3 + 6SiO_2 = CaO.Na_2O.\ 6SiO_2 + 2CO_2$$

अधिकतर १०० भाग बालू, ३५ भाग सोडा-राख और १५ भाग चूने का पत्थर—इस अनुपात में तीनों को मिला कर गलाते हैं।

कभी कभी सॉल्ट केक, Na_2SO_4, और कोयले के मिश्रण को बालू और चूने के पत्थर के साथ गलाया जाता है—

$$2Na_2SO_4 + C + 2SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2 + CO_2$$
$$Na_2SiO_3 + CaCO_3 + 5SiO_2 = CaO.Na_2O.6SiO_2 + CO_2$$

काँच का मृदुकरण (annealing)—काँच के बर्तन जिस समय काँच फूँक कर तैयार किये जाते हैं, बहुत गरम होते हैं, और वे एकदम ठंढे कर दिये जायँ तो विषम संकुचन के कारण टूट जाते हैं, अतः यह आवश्यक होता है कि उन्हें धीरे धीरे ठंढा होने दिया जाय। प्रयोगशाला में जब काँच को फुला कर बल्ब आदि तैयार करते हैं, तो उसे बर्नर की कज्जली से लपेट देते हैं, जिससे एकदम ठंढे न हों। धीरे धीरे ठंढे करने की क्रिया को **मृदुकरण** कहते हैं। काँच के कारखानों में भट्टी के आसपास कई कमरे लगातार इस प्रकार के होते हैं कि एक गरम होता है, दूसरा उससे कम गरम, आगे वाला और कम गरम। काँच के बर्तन एक कमरे में से दूसरे कमरे में थोड़ी थोड़ी देर के बाद ले जाये जाते है। इस प्रकार वे चटखने से बचते रहते हैं।

काँच की जातियाँ—बाजार में कई प्रकार के काँच दिखायी पड़ते हैं। अलग अलग कामों के लिये अलग अलग तरह के काँच बनाने पड़ते हैं। हम इनमें से कुछ का उल्लेख करेंगे।

१. **सोडा काँच**—यह बालू, चूने के पत्थर और सोडा-राख से (या सोडियम सलफेट और कोयले के मिश्रण से) बनता है। यह साधारण काँच है।

२. **बोहेमियन या पोटाश काँच**—यह सोडा-राख की जगह पोटैसियम कार्बोनेट या नाइट्रेट लेकर बालू और चूने के पत्थर को साथ गला कर बनता है। सोडा काँच की अपेक्षा यह ऊँचे तापक्रम पर गलता है।

३. **फ्लिंट काँच**—यह पोटैसियम कार्बोनेट, बालू और लेड ऑक्साइड के योग से बनता है (चूने के स्थान में PbO)। इसका वर्त्तनांक ऊँचा है। बिजली के बल्ब और प्रकाश यंत्रों के बनाने में काम आता है।

४. **येना काँच** (Jena glass)--येना नगर के शॉट (Schott) और एबे (Abbe) ने इसे पहली बार बनाया। इसमें बोरिक ऐसिड, आर्सेनिक ऐसिड और फॉसफोरिक ऐसिड भी सिलिका के अतिरिक्त होते हैं, और पोटैसियम, यशद (जस्ता), ऐल्यूमीनियम और बेरियम के ऑक्साइड भी होते हैं। रासायनिक प्रयोगशाला के उत्तम काम के लिये यह सर्वोत्तम काँच है। इस पर अम्ल और क्षार का प्रभाव शीघ्र नहीं होता।

५. **पायरेक्स काँच**--यह यशद (जस्ता) और बेरियम का बोरो-सिलिकेट है। गरम करने का काम इनमें सुलभता से होता है, क्योंकि ये आसानी से चटखते नहीं हैं। चाय के प्याले भी अब इससे बनते हैं।

६. **क्रूक्स काँच** (प्रकाशोपयोगी)—साधारण काँचों में सीरियम ऑक्साइड मिलाने पर यह बनता है। यह अल्ट्रावायलेट किरणों को रोक लेता है, इसलिये इसका उपयोग चश्मा बनाने में होता है।

सोडियम सिलिकेट या जल-काँच (Water glass)—सोडा-राख और शुद्ध बालू को आग्नेय ईंटों की बनी भट्ठी में एक साथ गलाने पर यह बनता है। उत्पादक गैस (producer gas) से बहुधा गलाने का काम लेते हैं। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

गले हुये काँच को निकाल लेते हैं, और गरम अवस्था में ही इस पर पानी का फौवारा छोड़ते हैं। ऐसा करने से यह चटख कर टूक टूक हो जाता है। इन टुकड़ों को बॉयलर में रख कर पानी और दाब पर की भाप के साथ गरम करते हैं। ऐसा करने पर सोडियम सिलिकेट पानी में घुल जाता है। द्रव को विशेष कड़ाहों में उड़ा कर गाढ़ा करते हैं, जब गाढ़ी चासनी सा रह जाय तो ठंढा कर लेते हैं। इसे जल-काँच कहते हैं। यह लकड़ी को अग्निजित् (fireproof) बनाने में, रेशम को भरतू करने में, और अंडों के संरक्षण में काम आता है। और भी अनेक इसके उपयोग हैं।

सिलिकन चतुःफ्लोराइड, SiF — (१) यह हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और सिलिका (या सिलिकेट) के योग से बनता है। अच्छी विधि यह है कि एक भाग बालू (या पिसा काँच) और एक भाग कैलसियम फ्लोराइड का चूर्ण लो और दोनों के मिश्रण को ६ भाग सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करो। जो गैस निकले उसे पारे के ऊपर इकट्ठा करो।

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F_2$$
$$2H_2F_2 + SiO_2 = 2H_2O + SiF_4$$

(२) यह गैस क्लोरीन और अमणिभ सिलिकन के योग से भी बनती है—

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

(३) बेरियम फ्लोसिलिकेट को गरम करने से शुद्ध सिलिकन फ्लोराइड मिलता है—

$$BaSiF_6 = BaF_2 + SiF_4$$

सिलिकन फ्लोराइड नीरंग धूमवान गैस है। बिना द्रव हुये ही यह–६७° पर ठोस हो जाती है (वायु मंडल के दाब पर)। ठोस फ्लोराइड २ वायु-मंडल पर–७७° पर पिघलता है, और इस द्रव का क्वथनांक ६४१ mm. दाब पर–६५° है। यह अमोनिया से संयुक्त होकर $SiF_4.2NH_3$ देता है।

पानी के योग से विलेय हाइड्रो-फ्लोसिलिसिक ऐसिड, $H_2\ SiF_6$, और अविलेय लुआबदार (श्लिष) ऑर्थो सिलिसिक ऐसिड बनता है—

$$3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + Si\ (OH)_4$$

अमोनिया विलयन के साथ अमोनियम फ्लोराइड और सिलिसिक ऐसिड बनता है—

$$SiF_4 + 4NH_4OH = Si\ (OH)_4 + 4NH_4F$$

तप्त सिलिकन पर फ्लोराइड को प्रवाहित करने पर एक अनिश्चित **सब-फ्लोराइड** ($Si_2\ F_7$?) बनता है जो श्वेत चूर्ण है, और पोटैसियम परमैंगनेट को अपचित करता है।

सिलिको-फ्लोरोफाम, $Si\ HF_3$—यह सिलिकन-क्लोरोफार्म, $SiHCl_3$, के समान है। स्टैनिक फ्लोराइड, SnF_4, या टाइटेनियम चतुः-फ्लोराइड और सिलिकन-क्लोरोफार्म के योग से बनता है—

$$4SiHCl_3 + 3SnF_4 = 4SiHF_3 + 3SnCl_4$$

यह ज्वलनशील गैस है जिसका क्वथनांक –८०·२°, और द्रवणांक –११०° है। गरम करने पर यह विभाजित हो जाता है—

$$4SiHF_3 = 3SiF_4 + 2H_2 + Si$$

पानी के योग से यह सिलिसिक ऐसिड, फ्लोसिलिसिक ऐसिड और हाइड्रोजन देता है—

$$2SiHF_3 + 4H_2O = H_2SiF_6 + Si(OH)_4 + 2H_2$$

हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड, या सिलिको-फ्लोरिक ऐसिड, H_2SiF_6—सन् १७७१ में शीले (Scheele) ने पानी और सिलिकन फ्लोराइड की प्रतिक्रिया का निरीक्षण किया, पर १८२३ में बर्ज़ीलियस ने इसका ठीक समाधान किया।

$$3SiF_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2H_2SiF_6$$

लुआबदार (श्लिष) सिलिसिक ऐसिड को यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घोला जाय तो और हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड बनता है—

$$Si(OH)_4 + 6HF = H_2SiF_6 + 4H_2O$$

यदि सिलिकन फ्लोराइड गैस को सान्द्र हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में प्रवाहित किया जाय, और विलयन को बर्फ में ठंढा किया जाय, तो $H_2SiF_6.2H_2O$ के मणिभ (द्रवणांक १९°) प्राप्त होंगे।

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

इस ऐसिड के विलयन में यदि कास्टिक सोडा का विलयन छोड़ा जाय तो पहले तो **सोडियम फ्लोसिलिकेट,** Na_2SiF_6, बनता है, और बाद को सिलिसिक ऐसिड का अवक्षेप आता है।

$$H_2SiF_6 + 2NaOH = Na_2SiF_6 + 2H_2O$$
$$Na_2SiF_6 + 4NaOH = 6NaF + Si(OH)_4$$

इस प्रकार १ अणु ऐसिड के लिये ६ अणु NaOH के लगेंगे, और तब फीनोलथैलीन से लाल रंग आवेगा।

इस ऐसिड के लवणों को **फ्लोसिलिकेट** अथवा **सिलिकोफ्लोराइड** कहते हैं। ये सिलिकन फ्लोराइड गैस और अन्य ठोस फ्लोराइडों के योग से भी बनते हैं—

$$SiF_4 + 2NaF = Na_2SiF_6$$

कुछ सिलिको फ्लोराइड काफी अविलेय हैं जैसे—Li_2SiF_6, K_2SiF_6, Na_2SiF_6, $BaSiF_6$, $CaSiF_6$। इनमें से सोडियम और पोटैसियम के श्लिष या लुआबदार अवक्षेप देते हैं। यह निम्न प्रतिक्रिया से अवक्षेप देंगे—

$$2NaCl + H_2SiF_6 = Na_2SiF_6 + 2HCl$$

बेरियम का सफेद मणिभीय अवक्षेप होता है। स्ट्रौंशियम-सिलिको फ्लोराइड विलेय है।

सिलिकन चतुःक्लोराइड, $SiCl_4$.—सिलिकन के कई क्लोराइड ज्ञात हैं जैसे—Si_2Cl_6, Si_3Cl_8, Si_4Cl_{10}, Si_5Cl_{12}, Si_6Cl_{14} आदि पर इन सब में चतुःक्लोराइड ही अधिक उल्लेखनीय है।

(१) सन् १८२३ में बर्ज़ीलियस ने अमणिभ सिलिकन को शुष्क क्लोरीन के प्रवाह में गरम करके इसे बनाया—

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$$

(२) बालू और मेगनीशियम चूर्ण के रक्त-तप्त मिश्रण पर क्लोरीन प्रवाहित करके भी यह बनता है—

$$SiO_2 + 2Mg + 2Cl_2 = 2MgO + SiCl_4$$

(३) बालू और कोयले के चूर्ण को श्वेत ताप तक गरम करके क्लोरीन के योग से भी यह बनाया जा सकता है—

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$$

यह नीरंग वाष्पशील द्रव है, घनत्व १·५२४; द्रवणांक—७०°, क्वथनांक ५६·८°। हवा में से जल लेकर यह धुआँ देता है। जल से उदविच्छेदन हो जाता है—

$$SiCl_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4HCl$$

यदि गैस को पानी में प्रवाहित किया जाय तो सिलिसिक ऐसिड का लुआबदार (श्लिष) अवक्षेप आता है।

सिलिकन चतुःक्लोराइड अमोनिया के योग से श्वेत अमणिभ चूर्ण, $SiCl_4 . 6NH_3$, देता है।

सिलिकन त्रिक्लोराइड, Si_2Cl_6—अति तप्त सिलिकन पर सिलिकन चतुःक्लोराइड की वाष्प प्रवाहित करने पर यह बनता है।

$$2Si + 6SiCl_4 = 4Si_2Cl_6$$

यह नीरंग धूमवान द्रव है, द्रवणांक-१°। यह हवा में अपने आप जल उठता है। पानी के योग से सफेद विस्फोटक, $Si_2H_2O_4$, देता है जिसे सिलिकन-ऑक्ज़ेलिक ऐसिड समझना चाहिये।

$$Si_2Cl + 4H_2O = \begin{matrix} Si\ OOH \\ | \\ Si\ OOH \end{matrix} + 6HCl$$

सिलिकन और क्लोरीन की प्रतिक्रिया से चतुःक्लोराइड, $SiCl_4$, के अतिरिक्त त्रिक्लोराइड, Si_2Cl_6, और अष्टक्लोराइड, Si_3Cl_8, भी बनते हैं। आंशिक स्रावण द्वारा इन्हें अलग किया जा सकता है। अष्टक्लोराइड और पानी के योग से एक श्वेत चूर्ण, $H_2Si_3O_5.H_2O$ या $H_4Si_3O_6$ बनता है जिसे सिलिकन मेसोक्ज़ेलिक (mesozalic) ऐसिड समझना चाहिये।

$$Si_3Cl_8 + 5H_2O \rightarrow Si.O\begin{matrix} / Si\ OOH \\ \backslash Si\ OOH \end{matrix} + 8HCl$$

अथवा

$$Si_3Cl_8 + 6H_2O \rightarrow \begin{matrix} OH & & Si\ OO \\ & Si & \\ OH & & Si\ OOH \end{matrix} + 8HCl$$

सिलिकन-क्लोरोफार्म, $SiHCl_3$—हाइड्रोजन क्लोराइड को रक्ततप्त सिलिकन पर (अथवा सिलिकन और मेगनीशिया के मिश्रण पर) प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$Si + 3HCl = SiHCl_3 + H_2$$

$$Si + MgO + 5HCl = SiHCl_3 + MgCl_2 + H_2O + H_2$$

इस प्रतिक्रिया में कुछ सिलिकन चतुःक्लोराइड (क्वथनांक ५६·८°) भी बनता है, जो आंशिक स्रावण द्वारा पृथक् किया जा सकता है। सिलिकन-क्लोरोफार्म का क्वथनांक ३३° और द्रवणांक–१३४° है। यह नीरंग गाढ़ा द्रव है (घनत्व १·३४६८), जल्दी आग पकड़ लेता है, ज्वाला का रंग किनारों पर हरा होता है।

सिलिकन-क्लोरोफार्म पर बर्फीले पानी के योग से एक सफेद ठोस पदार्थ मिलता है जो सिलिको-फॉर्मिक एनहाइड्राइड, $H_2Si_2O_3$, है। यह फॉर्मिक ऐसिड के समान प्रबल अपचायक है। स्वयं उपचित होकर सिलिका देता है।

$$SiHCl_3 + 2H_2O = HSi\,OOH + 3HCl$$

सिलिकन-फ़ॉर्मिक ऐसिड

$$2HSiOOH = \begin{matrix} H.SiO \\ H.SiO \end{matrix} \Big> O + H_2O$$

एनहाइड्राइड

$$H_2Si_2O_3 + 2O \rightarrow 2SiO_2 + H_2O$$

सिलिकन चतुःब्रोमाइड, $SiBr_4$—यह अमणिभ सिलिकन और ब्रोमीन के योग से अथवा रक्ततप्त बालू और मैगनीशियम चूर्ण पर ब्रोमीन वाष्पों के प्रवाह से बनता है—

$$2Mg + SiO_2 + 2Br_2 = SiBr_4 + 2MgO$$

इसका क्वथनांक १५३° है।

सिलिकन त्रिक्लोराइड और ब्रोमीन के योग से **सिलिकन त्रिब्रोमाइड,** Si_2Br_6, भी बनता है जो ठोस पदार्थ है।

$$Si_2Cl_6 + 3Br_2 = Si_2Br_6 + 3Cl_2$$

सिलिकन ब्रोमोफार्म, $SiHBr_3$—यह सिलिकन और हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$Si + 3HBr = SiHBr_3 + H_2$$

इसका क्वथनांक ११६° और द्रवणांक-१००° है।

सिलिकन चतुःआयोडाइड, SiI_4—यह आयोडीन वाष्प और सिलिकन के योग से बनता है—

$$Si + 2I_2 = SiI_4$$

चाँदी के महीन चूर्ण के साथ गरम करने पर यह त्रिआयोडाइड, Si_2I_6, भी देता है—

$$2SiI_4 + 2Ag = 2AgI + Si_2I_6$$

त्रिआयोडाइड के सुन्दर मणिभ होते हैं; यह धूमवान पदार्थ है।

सिलिकन-आयोडोफार्म, $SiHI_3$—यह हाइड्रोजन आयोडाइड और आयोडीन के मिश्रण को सिलिकन पर प्रवाहित करने से बनता है। इसका क्वथनांक संभवतः २२०° के निकट है।

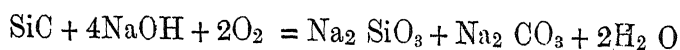
सिलिकन के अनेक ऑक्सिक्लोराइड जैसे Si_2OCl_4 (क्वथनांक १३७°) $Si_4O_4Cl_8$ (क्वथनांक २००°) आदि भी प्राप्त हैं।

सिलिकन कार्बाइड या कार्बोरंडम, SiC—बालू को कार्बन के साथ ऊँचे तापक्रम तक गलायें तो सिलिकन कार्बाइड, SiC, बनता है—

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

यह प्रतिक्रिया बिजली की भट्टी में की जाती है। इसमें एलेक्ट्रोड ग्रेफाइट के होते हैं, और भट्टी के अगल-बगल लगे होते हैं। दोनों एलेक्ट्रोडों की नोकों के बीच में कोक के चूरे की एक पंक्ति होती है जो बिजली की धारा के चालक का काम करती है, इसके चारों ओर बालू, कोयले और नमक का मिश्रण भरा रहता है। नमक का उपयोग बालू और कोयले को चिपकाये रखने का है। प्रतिक्रिया पूरी होने पर काली चमकदार तह कार्बोरंडम की मिलती है।

यह बड़ा ही दृढ़ पदार्थ है, और सान धरने के चाक बनाने के काम आता है। इस काम के लिये पहले कोरंडम पत्थर का उपयोग होता था इसीलिये सिलिकन कार्बाइड का नाम कार्बोरंडम पड़ा है। इस पर किसी रासायनिक पदार्थ का प्रभाव नहीं पड़ता। पर हवा की विद्यमानता में कास्टिक सोडा के साथ गलाया जा सकता है।

$$SiC + 4NaOH + 2O_2 = Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

इसके मणियों की आकृति हीरे से मिलती जुलती है।

बिजली की भट्टी में कार्बोरंडम बनाते समय एक और पदार्थ सिलोक्सिकन (siloxicon), Si_2OC_2, भी बनता है।

सिलिकन बोराइड, SiB_3, SiB_6—ये भी कठोर पदार्थ हैं, और बोरन और सिलिकन के योग से बिजली की भट्टी में बनते हैं।

सिलिकन नाइट्राइड—तप्त सिलिकन पर नाइट्रोजन प्रवाहित करने से SiN_2, Si_2N_3, Si_3N_4 आदि नाइट्राइड बनते हैं।

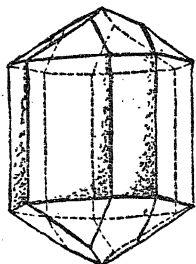
सिलिकन द्विसलफाइड, SiS_2—सिलिकन और गन्धक को साथ-साथ तपाने पर यह बनता है। सफेद रेशम की आभा सी इसकी सुइयें होती हैं। पानी के साथ यह हाइड्रोजन सलफाइड देता है। यह बालू, कोयले और कार्बन द्विसलफाइड के योग से (रक्तताप पर) भी बनता है—

$$SiO_2 + CS_2 + C = SiS_2 + 2CO$$

वंग, टिन या स्टैनम, Sn.

[Tin or Stannum]

वंग या टिन इस देश की पुरानी परिचित धातु है जिसका प्रयोग काँसा बनाने में किया जाता है। काँसा मिश्र देश में भी ईसा से २००० वर्ष पूर्व का पाया गया है। यह प्रकृति में काफी विस्तृत है। इसका परिचित अयस्क **कैसिटेराइट** या वंग पत्थर, SnO_2, है। इसका द्रवणांक ११२७° है। यह ताँबे, लोहे और जस्ते के माक्षिकों के साथ मिला हुआ भी पाया जाता है। बर्मा में कैसिटेराइट काफी मात्रा में पाया जाता है, विशेषतया टेवॉय, एम्हर्स्ट और शान रियासतों में। सन् १९३७ में ६.६ लाख टन अयस्क यहाँ से प्राप्त किया गया।

चित्र ८६—वंग पत्थर

धातुकर्म—कैसिटेराइट (टिन स्टोन या वंग पत्थर) से धातु प्राप्त करने की प्रतिक्रिया के निम्न अंग हैं—

(१) अयस्क को पहले शिलाओं के कंकड़-पत्थरों से पृथक् किया जाता है। यह काम अधिकतर पानी के प्रवाह द्वारा धो कर करते हैं। अयस्क के भारी कण नीचे बैठ जाते हैं, और हलका कूड़ा-कचरा ऊपर आ जाता है जो पानी में धुल जाता है। इस प्रकार अयस्क का मूलशोधन हुआ।

(२) मूल शोधित अयस्क का बड़ी क्षेपक भट्टी में निस्तापन करते हैं। आरंभ में तो धीरे धीरे गरम करते हैं जिससे सलफाइड एक दूसरे में चिपक न जायँ। इस निस्तापन या जारण की क्रिया में आर्सेनिक As_2O_3 बन कर उड़ जाता है। (इसकी वाष्पों को विशेष कोष्ठों में ठंडा कर लेते हैं)। गन्धक का गन्धक द्विऑक्साइड बन जाता है और लोहे के माक्षिक का सलफेट बन जाता है।

(३) इस प्रकार निस्तप्त या जारित अयस्क में बहुधा लोहे और मेंगनीज़ के टंगसटेट भी होते हैं जो मूल्यवान् हैं। विद्युत्-चुम्बकीय क्षेत्र में घूमने वाली पट्टी पर इस अयस्क को धीरे धीरे गिराया जाता है। चुम्बक के निकट तो लोहे और मैंगनीज़ के टंगसटेट गिर पड़ते हैं, और वंग का ऑक्साइड

(स्टैनिक ऑक्साइड) दूर जा गिरता है। इस प्रकार दोनों को पृथक् कर लिया जाता है।

(४) अब इस निस्तप्त अयस्क को पानी से थोड़ा तर करते हैं और कुछ दिनों तक ढेरी में पड़ा रहने देते हैं। ऐसा करने पर शेष लोहे और ताँबे के सलफाइड तो विलेय सलफेटों में परिणत हो जाते हैं, और जो अविलेय तलछट बच जाती है वह वंग और लोहे का ऑक्साइड है। वंग ऑक्साइड भारी होने के कारण जल्दी बैठता है, अतः यह नीचे के स्तर में रहता है, और ऊपर की सतह लोहे के ऑक्साइड की होती है। पानी की सहायता से लोहे के ऑक्साइड को वंग के ऑक्साइड से पृथक् कर लेते हैं। इस प्रकार जो सान्द्र वंग ऑक्साइड मिलता है उसे "श्याम वंग" (ब्लैक टिन) कहते हैं। इसमें ७०% वंग होता है।

(५) अब "श्याम वंग" को एन्थ्रेसाइट कोयले के साथ (१ टन श्याम वंग के लिये ४ हंडरवेट कोयला) क्षेपक भट्टी में गरम करते हैं। द्रावक के रूप में थोड़ा सा चूना या फ्लोरस्पार भी मिला देते हैं।

$$SnO_2 + 2C = 2CO + Sn$$

प्रतिक्रिया में स्टैनिक ऑक्साइड का अपचयन हो जाता है और द्रवीभूत वंग धातु मिलती है। एक छेद द्वारा यह द्रव धातु बाहर बहा ली जाती है, और फिर ढाल कर इसके ठप्पे बना लेते हैं। इस प्रकार "भ्रष्ट वंग" (pig tin) मिला।

(६) अब इस प्रकार प्राप्त अशुद्ध वंग धातु का शोधन करना रह जाता है। यह शोधन द्रावण विधि (liquation process) द्वारा किया जाता है। भ्रष्ट वंग को दूसरी क्षेपक भट्टी में नियमित तापक्रम पर फिर गरम करते हैं। भ्रष्ट वंग का जो पवित्र अंश होता है वह अधिक जल्दी द्रव हो जाता है, और यह पहला भाग ढलवां लोहे के पात्र में इकट्ठा कर लिया जाता है। जो अशुद्धियों वाला भ्रष्ट भाग होता है, वह ठोस ही बना रहता है। इसके बाद शुद्ध धातु को "डंडियाते" या इसका "प्रदण्डन" करते (poling) हैं। डंडियाने की प्रक्रिया शोधक पतीली (refining kettle) में करते हैं जो ४½ फुट व्यास की होती है। इस पतीली में द्रवीभूत धातु को हरी लकड़ी के डंडे से टारते हैं। जो अशुद्धियाँ होती हैं वे या तो मैल बन कर ऊपर आ जाती है या डंडे के चारो ओर चिपट जाती हैं। इन्हें काँछ कर या छुटा कर अलग कर देते हैं।

कैसिटेराइट --(घनत्व पृथक्करण)--> मूलशोधित अयस्क --(निस्तापन)--> SO_2, As_2O_3 वाष्पशील ; जारित अयस्क --(विद्युत् चुम्बकीय क्षेत्र)--> लोहा और मैंगनीज़ टंगस्टेट पृथक् ; अचुम्बकीय अयस्क

अचुम्बकीय अयस्क --(पानी)--> तलछट SnO_2 (श्याम वंग) ; विलयन $CuSO_4$, $FeSO_4$

तलछट --($C + CaO$)--> भ्रष्ट वंग --(द्रावण प्रदण्डन)--> शुद्ध वंग --(विद्युत् विच्छेदन)--> अतिशुद्ध वंग

(७) अगर परम शुद्ध धातु बनानी हो, तो विद्युत् विच्छेदन द्वारा इसका शोधन किया जा सकता है। ऐनोड (धन द्वार) अशुद्ध वंग धातु का होता है, जिसका शोधन किया जा सकता है। और कैथोड (ऋण द्वार) शुद्ध वंग का होता है। विद्युत् विच्छेद्य द्रव्य वंग सलफेट मिश्रित हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड का होता है जिसे सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा आम्ल कर लेते हैं।

वंग के गुण—वंग या टिन तीन रूपों में पाया जाता है—(१) धूसर (grey) वंग, जो १८° से नीचे स्थायी है। (२) श्वेत (white) वंग या चतुष्कोणीय वंग जो १८° से १६१° के बीच में स्थायी है। (३) राम्भिक (समचतुर्भुजीय, rhombic) वंग जो १६१° से २३२° के बीच में स्थायी है।

धूसर और श्वेत वंग का संक्रमण-तापक्रम (transition) १८° है—

$$\text{धूसर वंग} \underset{}{\overset{१८^\circ}{\rightleftharpoons}} \text{श्वेत वंग चतुष्कोणीय} \overset{१७०^\circ}{\rightleftharpoons} \text{राम्भिक}$$

घनत्व ५.८   ७.२८६   ६.५६

इस प्रतिक्रिया के आधार पर जाड़े की ऋतु में, विशेषतया विलायत के जाड़े में श्वेत वंग सब का सब धूसर वंग में परिणत हो जाना चाहिये।

पर ऐसा नहीं होता। केवल उन्हीं देशों में (जैसे रूस) ऐसा होता है जहाँ बहुत कड़ाके का जाड़ा पड़ता है। इस अपवादता का नाम **अतिशीतलीभवन** (supercooling) है जैसा कि रवे बनने में या द्रव-ठोस अवस्थाओं के परिवर्त्तन में बहुधा देखा जाता है (पानी–५°) तक भी ठंढा हो जावे पर बरफ न बने, ऐसी अवस्था)। पर १८° के नीचे स्थित ठंढे श्वेत वंग में थोड़ा सा धूसर वंग का "बीज बो दिया" (वपन) जाय तो श्वेत वंग धूसर जाति में परिणत हो जाता है (यह अति शीतलीभूत द्रव में रवा बो देने के समान है)।

श्वेत वंग चाँदी के समान सफेद होता है। यह काफी कठोर है और अन्तःरचना में मणिभ है। यदि वंग के छड़ को झुकाया जाय तो इसमें से अजब चीख की ध्वनि निकलती है जिसे "वंग-रोदन" (cry of tin) कहते हैं। यह रवों के परस्पर संघर्ष से पैदा होती है।

वंग २३२° पर पिघलता है। इतने कम तापक्रम पर अन्य परिचित धातुयें नहीं पिघलतीं। इसलिये वंग धातु के योग से जल्दी गलने वाली मिश्र धातुयें बनायी जाती हैं। वंग धातु बड़ी घनवर्धनीय है और १००° के निकट तन्य है। इसके पत्र चाँदी के वर्क के समान होते हैं और चीजों के लपेटने में (जैसे सिगरेट के डिब्बों में) काम आते हैं। इसके ट्यूब "टूथ पेस्ट"—दाँत साफ करने का मलहम—के रखने में या अन्य मलहम सी दवाइयों के रखने में काम आते हैं।

वंग धातु साधारण तापक्रम पर उपचित नहीं होती, इसीलिए लोहे पर इसका अस्तर किया जाता है। मकानों की छतों पर जिस टीन का व्यवहार होता है वह वस्तुतः लोहे की चादर है, जिस पर वंग या टिन का पानी फिरा हुआ है।

पिघले हुये वंग की सतह पर वंग ऑक्साइड का थोड़ा सा मैल जमा हो जाता है—

$$Sn + O_2 = SnO_2$$

वंग को क्लोरीन गैस शीघ्र खा जाती है, और द्रव स्टैनिक क्लोराइड बनता है—

$$Sn + 2Cl_2 = Sn\ Cl_4$$

यह गन्धक के योग से स्टैनिक सलफाइड, SnS_2, देता है। वंग पर पानी या भाप का असर नहीं होता, पर खनिजाम्लों का शीघ्र प्रभाव पड़ता है। स्टैनस लवण बनते हैं।

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह स्टैनिक ऑक्साइड देता है। यह ऑक्साइड बाद को ऐसिड के योग से स्टैनिक सलफेट देता है—

$$\left.\begin{array}{l} Sn + 2H_2SO_4 = SnO_2 + 2H_2 + 2SO_2 \\ SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O \end{array}\right\}$$

वंग और नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया दुरूह है। हलके नाइट्रिक ऐसिड के साथ स्टैनस नाइट्रेट बनता है। पर तीव्र और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से बीटा-स्टैनिक ऐसिड, $H_2Sn_5O_{11}.4H_2O$ या $(SnO_2.H_2O)_5$ बनता है। प्रतिक्रिया में जो गैसें निकलती हैं, उनमें नाइट्रस ऑक्साइड मुख्य है। थोड़ा सा अमोनिया और नाइट्रोजन भी निकलते हैं। हलके नाइट्रिक ऐसिड से कुछ नाइट्रिक ऑक्साइड, NO, भी बनता है। मुख्य प्रतिक्रिया इस प्रकार की मानी जा सकती है—

$$2Sn + 2HNO_3 + \text{जल} = 2SnO_2 . \text{जल} + N_2O + H_2O$$

हलके कार्बनिक अम्लों का वंग पर बहुधा प्रभाव नहीं पड़ता। इसीलिए मुरब्बों, या अचारों को, घी या तेल को टीन के बर्तनों में रक्खा जाता है।

क्षारों का वंग पर शीघ्र प्रभाव पड़ता है। यदि कास्टिक सोडा के साथ इसे गरम किया जाय तो सोडियम स्टैनाइट बनता है—

$$Sn + 2NaOH = Na_2SnO_2 + H_2$$

मिश्रधातु—वंग की मिश्रधातुयें प्रसिद्ध हैं, जैसे **काँसा** (जिसमें ९ भाग ताँबा और १ भाग वंग होता है), **सोल्डर** (१ भाग सीसा, २ भाग वंग), **प्यूटर** (४ भाग वंग और १ भाग सीसा); **ब्रिटेनिया** धातु (वंग, ताँबा और एंटीमनी) इत्यादि। वंग ताँबे के साथ Cu_3Sn और Cu_4Sn रूप के निश्चित यौगिक भी बनाता है। पिघले हुये वंग में फॉसफोरस मिलाने से **फॉसफर-टिन** नामक श्वेत धातु सी आभायुक्त मणिभीय पदार्थ मिलता है। इसका द्रवणांक ३७०° है। एक यौगिक SnP भी ज्ञात है। गले हुये ताँबे में फॉसफर-टिन मिलाने पर **फॉसफर-ब्रॉञ्ज** (काँसा) बनता है।

परमाणुभार—ड्यूलोन और पेटी के नियम के आधार पर और वाष्पशील यौगिकों के वाष्पघनत्व के आधार पर वंग का परमाणुभार १२० के

निकट ठहरता है। इसका रासायनिक तुल्यांक स्टैनस यौगिकों में ५६ और स्टैनिक यौगिकों में ३० है, अतः इसकी संयोज्यता २ और ४ है।

स्टैनिक क्लोराइड, $SnCl_4$, को वंग धातु में विद्युत् विच्छेदन द्वारा परिणत करके शुद्ध परमाणुभार ११८.७० निकाला गया है। वंग के ११ से अधिक समस्थानिक ज्ञात हैं जिनके परमाणुभार ११२ से १२४ के बीच में हैं।

स्टैनिक हाइड्राइड, SnH_4—यह बड़ा अस्थायी है। यह वंग और मेगनीशियम की मिश्रधातु पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रभाव से बनता है।

$$MgSn + 4HCl = SnH_4 + MgCl_2 + Cl_2$$

स्टैनस सलफेट के विद्युत् विच्छेदन से भी यह बनता है, द्रव वायु द्वारा द्रवीभूत करके आंशिक विधियों द्वारा यह पृथक् किया गया है। साधारण हवा के तापक्रम पर यह विभाजित होकर वंग धातु और हाइड्रोजन देता है।

स्टैनस ऑक्साइड, SnO—यह स्टैनस ऑक्ज़लेट को गरम करके बनाया जाता है—

$$\begin{array}{l} COO \\ | \\ COO \end{array} \!\!>\! Sn = SnO + CO_2 + CO$$

स्टैनस क्लोराइड के विलयन में थोड़ा सा क्षार डालने पर स्टैनस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है। इसे वायु की अनुपस्थिति में सावधानी से गरम किया जाय तो स्टैनस ऑक्साइड मिलेगा—

$$SnCl_2 + 2NaOH = Sn(OH)_2 + 2NaCl$$
$$Sn(OH)_2 = SnO + H_2O$$

इसका रंग भूरा, धूसर या काला होता है। यह हवा में चमक के साथ जलता है, और जलने पर स्टैनिक ऑक्साइड बनता है—

$$2SnO + O_2 = SnO_2$$

यह ऑक्साइड क्षारों के विलयनों में घुल जाता है और घुल कर स्टैनाइट देता है—

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Sn(ONa)_2 + 2H_2O$$
$$= Na_2SnO_2 + 2H_2O$$

स्टैनिक ऑक्साइड, SnO_2—यह प्रकृति में कैसिटेराइट अयस्क के रूप में पाया जाता है। नाइट्रिक ऐसिड और वंग के योग से जो मेटास्टैनिक ऐसिड मिलता है उसे गरम करने पर यह मिलता है—

$$H_2Sn_5O_{11} + 4H_2O = 5SnO_2 + 5H_2O$$

यह श्वेत चूर्ण है जो ऐसिडों में नहीं घुलता, केवल गरम सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड में घुलता है। क्षारों के साथ गलाने पर स्टैनेट देता है--

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$$

यदि गन्धक और सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाया जाय तो **थायो-स्टैनेट, Na_2SnS_3**, देता है—

$$2SnO_2 + 9S + 2Na_2CO_3 = 2Na_2SnS_3 + 2CO_2 + 3SO_2$$

यह पॉलिश करने के काम आता है। इससे बर्तनों पर सफेद लुक (glaze) भी फेरते हैं।

स्टैनिक ऐसिड—कई प्रकार के स्टैनिक ऐसिड ज्ञात हैं, जिनकी रचना अनिश्चित है। सन् १८१७ में बर्ज़ीलियस ने दो समावयवी स्टैनिक ऐसिडों का पता लगाया था। इन ऐसिडों को स्टैनिक ऑक्साइड, SnO_2, का हाइड्रेट मानना चाहिये। इनकी रचना $SnO_2.H_2O$ से लेकर $SnO_2.2H_2O$ (या H_4SnO_4) अथवा इनके ही बहुलावयवी, $(SnO_2.2H_2O)x$, होती है।

स्टैनिक ऐसिड बहुधा दो रूपों के माने जाते हैं, ऐलफा (ऐ०) और बीटा (बी०)। ऐलफा स्टैनिक ऐसिड और बीटा स्टैनिक ऐसिड में अन्तर अम्लादिकों के साथ प्रतिक्रियाशीलता का है। पर हो सकता है कि यह अन्तर केवल कणों की आकार या आकृति का ही हो।

ऐ०-स्टैनिक ऐसिड—स्टैनिक क्लोराइड का पानी में हलका विलयन उदविच्छेदित हो जाता है, और जो श्लैष स्टैनिक ऐसिड बनता है--

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl$$
$$= H_4SnO_4 + 4HCl$$

वह कास्टिक सोडा के विलयन में विलेय है। सोडियम स्टैनेट जो बनता है वह भी काफी उदविच्छेदित होता है, इसलिये इसका विलयन क्षारीय प्रतिक्रिया देता है—

$$H_4SnO_4 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

इस स्टैनेट विलयन को उड़ा कर सोडियम स्टैनेट के मणिभ, $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$, मिलते हैं।

यदि इस सोडियम स्टैनेट के विलयन में अम्ल मिलाये जायं तो श्लिष (लुआबदार) स्टैनिक ऐसिड का अवक्षेप आता है जो यदि १००° पर सुखावें तो H_2SnO_3 रचना देता है। यह हलके अम्लों और क्षारों में विलेय है। इसका हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलयन वही है, अर्थात् H_4SnO_4, जो स्टैनिक क्लोराइड के विलयन में था—

$$Na_2SnO_3 + 2HCl = H_2SnO_3 + 2NaCl$$
$$H_2SnO_3 + H_2O = H_4SnO_4$$

ऐ०-स्टैनिक ऐसिड अमोनिया और स्टैनिक क्लोराइड के योग से भी बनता है—

$$SnCl_4 + 4NH_4OH = Sn(OH)_4 + 4NH_4Cl$$
$$= H_4SnO_4 + 4NH_4Cl$$
$$= H_2SnO_3 + H_2O + 4NH_4Cl$$

यह ध्यान रखना चाहिए कि ऐ०-स्टैनिक ऐसिड वह है, जो स्टैनेट और ऐसिड के योग से, अथवा स्टैनिक क्लोराइड के उदविच्छेदन से अथवा स्टैनिक क्लोराइड के योग से बना हो, और इसकी रचना चाहे H_4SnO_4 हो, चाहे H_2SnO_3, और जो हलके अम्लों और क्षारों में विलेय हो।

बी०-स्टैनिक ऐसिड—यह वंग पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। संभव है कि प्रतिक्रिया में पहले स्टैनस नाइट्रेट, $Sn(NO_3)_2$, बनता हो जो बाद को उपचित होकर स्टैनिक नाइट्रेट, $Sn(NO_3)_4$, बन जाता हो। इसके फिर उदविच्छेदन से बी०-स्टैनिक ऐसिड बन जाता है—

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$Sn(NO_3)_2 + 2HNO_3 + O = Sn(NO_3)_4 + H_2O$$
$$5Sn(NO_3)_4 + 15H_2O = H_2Sn_5O_{11} \cdot 4H_2O + 20HNO_3$$

इस प्रकार संभवतः बी० स्टैनिक ऐसिड $H_2Sn_5O_{11} \cdot 4H_2O$ या $[SnO_2 \cdot H_2O]_5$ हो, पर यह कल्पना पुरानी है। केवल हाइड्रेट सिद्धान्त के आधार पर ही ऐ० और बी० ऐसिडों का अन्तर नहीं समझा जा सकता। बी० ऐसिड हलके अम्लों में नहीं घुलता। यह ऐलफा और बीटा में अन्तर है। बी०

ऐसिड सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ हलका गरम करने पर श्लिष अर्थात् लुआबदार ठोस हाइड्रोक्लोराइड—$Sn_5O_9.Cl_24H_2O$, देता है। यदि इसमें से हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड पसा दिया जाय, और फिर पानी छोड़ा जाय तो यह हाइड्रोक्लोराइड घुल जाता है। इस विलयन को यदि उबाला जाय या इसमें सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ा जाय तो बी०-ऐसिड फिर अवक्षिप्त हो जाता है।

$$H_2Sn_5O_{11} \equiv Sn_5O_9(OH)_2$$

$$Sn_5O_9(OH)_2 + 2HCl = Sn_5O_9Cl_2 + 2H_2O$$

बी० ऐसिड के विलयन में यदि क्षारों के ठंढे विलयन छोड़े जायं तो मेटास्टैनेट $Na_2Sn_5O_{11}.4H_2O$ के समान बनते हैं। यह सोडियम मेटा-स्टैनेट अविलेय मणिभीय चूर्ण है।

यदि बी० ऐसिड को क्षार के साथ गलाया जाय तो ऐ० स्टैनेट बनता है जो ऐसिडों के योग से ऐ० ऐसिड का अवक्षेप देगा।

पैरास्टैनिक ऐसिड—यदि बी० स्टैनिक ऐसिड को पानी के साथ १००° पर उबाला जाय तो यह धीरे धीरे पैरास्टैनिक ऐसिड बन जाता है जो $H_2Sn_5O_{11}.2H_2O$ है (न कि बी० ऐसिड के समान $4H_2O$ वाला)।

पर-स्टैनिक ऐसिड—स्टैनिक हाइड्रौक्साइड, $Sn(HO)_4$, को हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ ७०° पर पीसने से यह मिलता है। सुखाने पर यह $H.SnO_4.2H_2O$ रचना देता है। १००° पर सुखाने से $H_2Sn_2O_7.3H_2O$ मिलता है। स्टैनेट और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से इसी प्रकार परस्टैनेट, $KSnO_4.2H_2O$ बनते हैं।

स्टैनस लवण

स्टैनस क्लोराइड, $SnCl_2.2H_2O$—यह वंग और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से सरलतापूर्वक बनता है—

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

विलयन को उड़ा देने पर पारदर्शक एकानताक्ष मणिभ मिलते हैं, जो $SnCl_2.2H_2O$ के हैं। ये मणिभ ४०° पर पिघलते हैं। और गरम करने पर ऐसिड दे डालते हैं—

$$SnCl_2 + 2H_2O = Sn(OH)_2 + 2HCl \uparrow$$

यदि तप्त वंग धातु पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की वाष्पें प्रवाहित की जायं तो निर्जल स्टैनस क्लोराइड बनता है—

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

यह एलकोहल और ईथर में विलेय है और २४०° पर पिघलता है और ६०६° के निकट उबलता है। इसकी वाष्प का अणु गुणित (associated) है—$2SnCl_2 \rightleftharpoons Sn_2Cl_4$.

पानी के विलयन में स्टैनस क्लोराइड उद्विच्छेदित होकर भास्मिक क्लोराइड देता है—

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl + HCl$$

इसलिये इसका विलयन हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में बनाया जाता है। इसके विलयनों में थोड़ा वंग धातु और भी पड़ा रहना चाहिये, नहीं तो यह कुछ उपचित भी हो जाता है। स्टैनस ऑक्सिक्लोराइड का अवक्षेप आता है और स्टैनिक क्लोराइड विलयन में रहता है—

$$6SnCl_2 + 2H_2O + O_2 = 2SnCl_4 + 4Sn(OH)Cl \downarrow$$

स्टैनस क्लोराइड सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से हाइड्रोक्लोरो-स्टैनस ऐसिड, $HSnCl_3 . 3H_2O$, देता है जो मणिभीय पदार्थ है—

$$SnCl_2 + HCl = HSnCl_3$$

इसके विलयन में H_2SnCl_4 होता है—

$$HSnCl_3 + HCl = H_2SnCl_4$$

इस ऐसिड के स्थायी मणिभीय लवण जैसे $(NH_4)_2SnCl_4$ भी बनते हैं।

यदि स्टैनस क्लोराइड के विलयन में जस्ते का एक टुकड़ा लटका दिया जाय तो वंग धातु का मणिभीय पौधा सा बन जाता है जिसे **वंग वृक्ष** कहते हैं।

स्टैनस क्लोराइड के विलयन में जस्ता-रज (zinc dust) छितराने से वंग के बड़े बड़े मणिभ मिलते हैं।

स्टैनस क्लोराइड प्रबल अपचायक रस है, जिसका प्रयोगशाला में और औद्योगिक व्यवसाय में बहुत उपयोग होता है। कुछ अपचयन प्रतिक्रियायें नीचे दी जाती हैं—

(१) मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयन में स्टैनस क्लोराइड का विलयन डालने पर पहले केलोमल (Hg_2Cl_2) का श्वेत अवक्षेप मिलता है, जो पारे के कारण आगे काला पड़ जाता है—

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg$$

(२) फेरिक क्लोराइड का विलयन फेरस बन जाता है—

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = FeCl_2 + SnCl_4$$
$$2Fe^{+++} + Sn^{++} = 2Fe^{++} + Sn^{++++}$$

(३) क्यूप्रिक लवण अपचित होकर क्यूप्रस बन जाते हैं—

$$4Cu^{++} + Sn^{++} = 4Cu^{+} + Sn^{++++}$$
$$4CuCl_2 + SnCl_2 = 4CuCl + SnCl_4$$

(४) आयोडीन से यह उपचित होता है—

$$SnCl_2 + 2HCl + I_2 = SnCl_4 + 2HI$$

इस प्रकार यह अनुमापित किया जा सकता है।

(५) नाइट्रिक ऐसिड अपचित होकर हाइड्रौक्सिलेमिन बन जाता है—

$$\left.\begin{aligned} SnCl_2 + 2HCl &= SnCl_4 + 2H \\ HNO_3 + 6H &= NH_2OH + 2H_2O \end{aligned}\right\}$$

(६) नाइट्रोबैंजीन से ऐनिलिन बनता है, एवं और भी कुछ यौगिक बनते हैं—

$$C_6H_5NO_2 + 6HCl + 3SnCl_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O + 3SnCl_4$$

स्टैनस ब्रोमाइड, $SnBr_2$—यह स्टैनस क्लोराइड के समान ही वंग (अधिक) और ब्रोमीन (कम) के योग से या वंग और हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड से बनता है। यह पीला पदार्थ है।

$$Sn + 2HBr = SnBr_2 + H_2$$

अथवा

$$Sn(OH)_2 + 2HBr = SnBr_2 + 2H_2O$$

स्टैनस आयोडाइड, SnI_2—यह भी लाल मणिभीय पदार्थ है, पानी में कम घुलता है, पर हाइड्रोआयोडिक ऐसिड या आयोडाइडों में घुल जाता है—

$$Sn(OH)_2 + 2HI = SnI_2 + 2H_2O$$
$$SnI_2 + HI = HSnI_3$$
$$SnI_2 + KI = KSnI_3$$

स्टैनस सलफेट, $SnSO_4$—स्टैनस हाइड्रौक्साइड को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर बनता है—

$$Sn(OH)_2 + H_2SO_4 = SnSO_4 + 2H_2O$$

स्टैनस नाइट्रेट, $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$.—वंग धातु को हलके नाइट्रिक ऐसिड (१ भाग ऐसिड, २ भाग पानी) में घोलने से बनता है—

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

स्टैनस सलफाइड, SnS—यदि स्टैनस क्लोराइड के आम्ल विलयन में हाइड्राजन सलफाइड गैस प्रवाहित करें तो भूरा अवक्षेप मिलता है।

$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2HCl$$

वंग और गन्धक को साथ गलाने पर भी धूसर रंग का स्टैनस सलफाइड मिलता है। यह अवक्षेप गरम सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है—

$$SnS + 2HCl = SnCl_2 + H_2S \uparrow$$

पर यह साधारण अमोनियम सलफाइड या किसी और क्षार सलफाइड में नहीं घुलता। पर पीले अमोनियम सलफाइड में जिसमें कुछ अधिक गन्धक होता है, यह घुल जाता है। पहले स्टैनस सलफाइड बनता है, और फिर अमोनियम सलफाइड के योग से अमोनियम थायोस्टैनेट बनता है जो विलेय है—

$$SnS + S = SnS_2$$
$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$
या $SnS + (NH_4)_2Sn = (NH_4)_2SnS_3 +$ गन्धक

इस विलयन में यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डाला जाय तो स्टैनिक सलफाइड का अवक्षेप आयगा—

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + SnS_2 + H_2S$$

वंग, गन्धक और सोडियम सलफाइड, तीनों को साथ उबालने पर सोडियम थायोस्टैनेट, $Na_2SnS_3 \cdot 2H_2O$, बनता है।

स्टैनिक लवण

स्टैनिक क्लोराइड, $SnCl_4$—सन् १६०५ में इसे पहली बार डच रसायनज्ञ लिबेवियस (Libavius) ने बनाया था और इसे **"लिबेवियस का धूमवान द्रव"** कहते थे। यह भभके में मरक्यूरिक क्लोराइड और वंग धातु को स्रवित करके बनाया गया था—

$$2HgCl_2+Sn=SnCl_2+2Hg$$

यह वंग धातु पर क्लोरीन के प्रभाव से बनाया जाता है। वंग को भभके में रख कर गरम करते हैं, और फिर इस पर क्लोरीन प्रवाहित करते हैं—

$$Sn+2Cl_2=SnCl_4$$

यह द्रव पदार्थ है जो वाष्प भी है। भभके की वाष्पों को ठंढा करके द्रवीभूत किया जाता है। इस नीरंग द्रव में तीक्ष्ण कटु गन्ध होती है। नम वायु में इसकी वाष्पें घना धूम देती हैं। इसका क्वथनांक ११४° है।

यह जल के योग से अनेक हाइड्रेट देता है जैसे $SnCl_4.\ 3H_2O$, $SnCl_4.\ 5H_2O$ और $SnCl_4.\ 8H_2O$.

जल से इसका उदविच्छेदन भी होता है, और तब ऑक्सिक्लोराइड बनते हैं—

$$SnCl_4+H_2O=SnCl_3\ (OH)+HCl$$

अन्त में स्टैनिक ऐसिड बनता है—

$$SnCl_3OH+3H_2O \rightleftharpoons Sn\ (OH)_4+3HCl$$

इस प्रकार यह ऐल्यूमीनियम, आर्सेनिक, एंटीमनी के सह-संयोज्य क्लोराइडों से अधिक मिलता जुलता है।

$SnCl_4.5H_2O$ को २८° पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के संपर्क में लाया जाय और ०° पर मणिभ जमाये जायं तो **हाइड्रोक्लोरो-स्टैनिक ऐसिड** $H_2SnCl_6.\ 6H_2O$ मिलेगा जिसका द्रवणांक २०° है—

$$SnCl_4+2HCl \rightarrow H_2SnCl_6$$

इसी प्रकार अमोनियम क्लोराइड और स्टैनिक क्लोराइड के योग से इस ऐसिड का लवण, अमोनियम क्लोरोस्टैनेट, $(NH_4)_2\ SnCl_6$ मिलेगा—

$$2NH_4Cl+SnCl_4=(NH_4)_2\ SnCl_6$$

स्टैनिक क्लोराइड कई द्विगुण यौगिक भी बनाता है जैसे—
$SnCl_4 . 4NH_3$; $SnCl_4 . 2SCl_4$; $SnCl_4 . PCl_5$ इत्यादि।

स्टैनिक हैलाइड—वंग और आयोडीन के योग से स्टैनिक आयोडाइड बनता है—

$$Sn+2I_2=SnI_2$$

जिसका द्रवणांक १४३·५° और क्वथनांक १४०° है। यह लाल, स्थायी और अष्टफलकीय मणिभों का है।

स्टैनिक ब्रोमाइड, $SnBr_4$, भी वंग और ब्रोमीन के योग से बनता है। इसका द्रवणांक ३०°, क्थनांक २०१° और घनत्व ३·३५ है। यह सफेद धूमवान मणिभीय पदार्थ है।

स्टैनिक फ्लोराइड, SnF_4, स्टैनिक क्लोराइड और निर्जल हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$SnCl_4+2H_2F_2=SnF_4+4HCl$$

यह बिना पिघले ही उड़ने लगता है, वैसे इसका क्थनांक ७०५° है। इसके सफेद जलग्राही मणिभ होते हैं। पौटैसियम क्लोराइड के साथ यह संकीर्ण यौगिक बनाता है—

$$K_2F_2+SnF_4=K_2SnF_6$$

स्टैनिक सलफेट, $Sn(SO_4)_2$—यह वंग और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड को गरम करके अथवा स्टैनिक हाइड्रौक्साइड को सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर बनाया जाता है —

$$Sn+4H_2SO_4=Sn(SO_4)_2+4H_2O+2SO_2$$

$$Sn(OH)_4+2H_2SO_4=Sn(SO_4)_2+4H_2O$$

यह पानी के साथ उद्‌विच्छेदित होकर भास्मिक लवण देता है।

स्टैनिक सलफाइड, SnS_2—यह स्टैनस सलफाइड और गन्धक के योग से अथवा अमोनियम थायोस्टैनेट और ऐसिड के योग से बनता है जैसा कि पहले कहा जा चुका है। स्टैनिक लवणों के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके भी इसका गन्दा पीला अवक्षेप लाया जाता है—

$$SnCl_4+2H_2S=SnS_2+4HCl$$

यह मामूली अमोनियम सलफाइड में भी विलेय है और थायोस्टैनेट बनता है—

$$(NH_4)_2 S + SnS_2 = (NH_4)_2 SnS_3$$

इसी प्रकार सोडियम सलफाइड के साथ—

$$Na_2S + SnS_2 = Na_2SnS_3$$

स्टैनिक सलफाइड का पीला अवक्षेप सूखने पर काला पड़ जाता है। काला पदार्थ संभवतः स्टैनिक ऑक्साइड और स्टैनिक सलफाइड का मिश्रण है।

मणिभीय स्टैनिक सलफाइड सुनहरे रंग का होता है। इसे "मोज़ेक गोल्ड" (Mosaic gold) कहते हैं। यह वंग चूर्ण, गन्धक और अमोनियम क्लोराइड को साथ साथ गरम करने पर बनता है—

$$Sn + 4NH_4Cl = (NH_4)_2 SnCl_4 + H_2 + 2NH_3$$

$$2(NH_4)_2 SnCl_4 + 2S = SnS_2 + (NH_4)_2 SnCl_4 + 2NH_4Cl$$

यह मोज़ेक गोल्ड अम्लों में अविलेय है, पर अम्लराज में घुलता है। साधारण स्टैनिक सलफाइड तो सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय है—

$$SnS_2 + 4HCl = SnCl_4 + 2H_2S$$

सीसा, सीस, लेड या प्लम्बम, Pb

[Lead or Plumbum]

सीसा हमारे देश की एक परिचित धातु है। प्राचीन मिश्र और रोम देशवासी भी सीसा का व्यवहार करते थे, उन्होंने ६" व्यास तक के मोटे पाइप सीसे के बनाये। भारतवर्ष का लगभग सभी सीसा बर्मा के अयस्क से प्राप्त होता है। उत्तरी शान राज्यों में बौडविन पर सीसा के अयस्क के दो प्रसिद्ध भंडार हैं। एक तो चाइना-मैन (Chinaman) कहलाता है और दूसरा शान-लोड (Shan load)। चाइनामैन तो ५० फुट चौड़ा और १००० फुट लम्बा लेड सलफाइड का ठोस भंडार है। इस गेलीना (Pbs) में जस्ते और चाँदी के सलफाइड भी मिले हुये हैं। यह भंडार संसार के सब भंडारों से बड़ा है। शान लोड भी इसी की उत्तरी शाख है, और इनमें ताँबा भी है। बर्मा कारपोरेशन ने १९३२ में पौने चार लाख टन अयस्क में से ७१००० टन के लगभग सीसा धातु तैयार की। सवाई माधोपुर (जयपुर राज्य) और चित्राल में भी सीसे की कुछ खानें हैं।

अयस्क—गेलीना (galena), PbS; एंगलेसाइट (anglesite), $PbSO_4$; लेनरकाइट (lanarkite), $PbO \cdot PbSO_4$; सेरुसाइट (cerussite), $PbCO$ ।

धातुकर्म—सीसे के अयस्कों से धातु बनाने की प्रतिक्रिया के दो अंग हैं—(१) अयस्क का जारण और (२) जारित अयस्क को अपचित करके सीसा धातु प्राप्त करना । अपचयन कोयले से या लोहे से किया जाता है । अधिकतर खानों में गेलीना या लेड सलफाइड, PbS, का ही उपयोग करते हैं । नीचे लिखी तीन विधियों में से किसी एक का सुविधानुसार उपयोग किया जाता सकता है ।

वायु द्वारा उपचयन—पहले तो गेलीना को कूट-पीस कर चाला जाता है, और फिर इसे फेन उत्प्लावन विधि द्वारा सान्द्र करते हैं । फिर इसका क्षेपक भट्टी में सावधानी से जारण करते हैं । इस प्रतिक्रिया में कुछ गेलीना तो सलफेट बन जाता है, और कुछ ऑक्साइड—

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$
$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

ऐसा होने पर वायु का प्रवाह अब कम कर देते हैं । कुछ गेलीना इसमें और मिला कर तापक्रम बढ़ाते हैं । ऐसा करने पर लेड ऑक्साइड या लेड सलफेट और गेलीना में प्रतिक्रिया आरम्भ होती है—

चित्र ८७—क्षेपक भट्टी

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$$
$$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$$

इस प्रकार वायु द्वारा उपचयन करने की विधि में जारण (roasting) और द्रावण (smelting), एक ही क्षेपक भट्टी में होता है। यह ठीक है कि दोनों प्रतिक्रियायें दो भिन्न तापक्रमों पर की जाती हैं। नीचे के तापक्रम पर जारण और ऊपर के तापक्रम पर द्रावण।

सीसा गलकर भट्टी के पेंदे के पास आ जाता है, वहाँ से इसे निकाल लेते हैं।

(२) **कार्बन द्वारा अपचयन**—यह परम सामान्य विधि है, और उन अयस्कों में भी काम आ सकती है, जिनमें सीसा बहुत कम हो। गेलीना ही नहीं, सेरुसाइट या ऐंगलेसाइट अयस्क के लिए भी उचित है।

इस विधि में पहले तो सान्द्र अयस्क का पूर्णरूप से जारण करते हैं। ऐसा करने पर चाहे भी कोई अयस्क हो, लेड ऑक्साइड बन जाता है।

$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$
$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$
$$PbSO_4 + CaO = PbO + CaSO_4$$

यह प्रतिक्रिया क्षेपक भट्टी में करते हैं। जारण ठीक प्रकार से हो, इस उद्देश्य से इसमें कभी-कभी बरी का चूना, जिप्सम आदि भी मिला देते हैं। चूने से लाभ यह भी है कि यह लेड सलफेट नहीं बनने देता क्योंकि लेड ऑक्साइड की अपेक्षा कैलसियम ऑक्साइड अधिक क्षारीय है।

जारित अयस्क में अब एन्थ्रेसाइट या कार्बनयुक्त कोई अन्य द्रव्य मिलाया जाता है। थोड़ा सा बरी का चूना मिलाते हैं। फिर इस मिश्रण को **वात-भट्टी** (blast furnace) में गलाते हैं। कार्बन के योग से लेड ऑक्साइड सीसे में परिणत हो जाता है—

$$PbO + C = Pb + CO$$

चूने का लाभ जारित अयस्क में जो सिलिका हो उसके साथ गल्य (slag) बना देने का है—

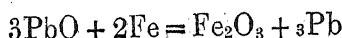
$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

अगर सिलिकेट भी बन गया हो, तो यह भी चूने से कैलसियम सिलिकेट में परिणत हो जाता है—

$$PbSiO_3 + CaO = PbO + CaSiO_3$$

कैलसियम सिलिकेट जल्दी गल जाता है, और इस गले पदार्थ को भट्टी के पेंदे के निकट के द्वार से अलग निकाल देते हैं। जो लेड ऑक्साइड बचता है, वह कार्बन से अपचित होकर सीसा देता है।

(३) **लोहे द्वारा अपचयन**—इस विधि का उपयोग तब करते हैं जब अयस्क में ताँबा, आर्सेनिक या एंटीमनी की अशुद्धियाँ हों। पहले तो अयस्क का ऊपर कही हुई विधि से क्षेपक भट्ठी में पूर्णतया जारण करते हैं। फिर इस प्रकार प्राप्त लेड ऑक्साइड में लोहा (इसका पुराना कूड़ा कबाड़) मिला कर मिश्रण को तपाते हैं। ऐसा करने पर सीसा धातु प्राप्त होती है—

$$3PbO + 2Fe = Fe_2O_3 + 3Pb$$

सीसे का शोधन—उपयुक्त तीनों विधियों द्वारा प्राप्त सीसे में बहुधा निम्न अशुद्धियाँ होती हैं—बिसमथ, वंग, ताँबा, और चाँदी। इनमें पहली तीन तो **मार्दव विधि** (softening) द्वारा अलग की जाती हैं, और चाँदी **'विरजतीकरण'** (desilverisation) विधि द्वारा अलग करते हैं।

मार्दव विधि—अशुद्ध धातु इस क्रिया के अनन्तर मृदु पड़ जाती है, अतः इसे मार्दव विधि कहते हैं। अशुद्ध धातु को छिछली क्षेपक भट्टी में गलाते हैं, और फिर इसमें वायु प्रवाहित करते हैं।

ऐसा करने से बिसमथ, वंग, और ताँबे का उपचयन होकर ऑक्साइड बन जाता है। यह मैल के रूप में ऊपर आ जाता है। इसे काँछ कर निकाल देते हैं।

विरजतीकरण विधि—सीसे में अब जो चाँदी रह गयी उसे पैटिन्सन (Pattinson) या पार्क (Parke) की विधि से अलग करते हैं। इनका विस्तृत उल्लेख चाँदी वाले अध्याय में किया गया है। पैटिन्सन की विधि का सिद्धान्त यह है कि यदि चाँदी २.२५% से कम हो तो चाँदी और सीसे की मिश्र धातु का द्रवणांक शुद्ध सीसे के द्रवणांक से नीचा होता है। अतः गली हुई मिश्र धातु को यदि ठंढा किया जाय, तो जो मणिभ पहले प्रकट होंगे उनमें बाद वाले मणिभ की अपेक्षा कम चाँदी होगी।

पार्क की विधि का आधार यह है कि जस्ता सीसे के साथ उतना मिश्र-धातु नहीं बनाता जितना कि चाँदी के साथ, अतः यदि चाँदी और सीसे के गले हुये मिश्रण में जस्ता मिलाया जाय, तो अधिक चाँदी जस्ते में आ-जायगी; और सीसे में कम रह जायगी।

विद्युत् विच्छेदन द्वारा शोधन—ऊपर की विधियों से शोधित जो सीसा मिलता है, उसका यदि और शोधन करना हो लेड फ्लो-सिलिकेट, $PbSiF_6$, का विद्युत् विच्छेदन करना चाहिये। अशुद्ध सीसे का ऐनोड (धन द्वार) लेते हैं, और कैथोड शुद्ध सीसे का होता है। कैथोड पर शुद्ध सीसा इकट्ठा होता है, और अशुद्ध सीसा फ्लोसिलिकेट बनता जाता है। फ्लोसिलिकेट के विलयन में थोड़ा सा जिलेटिन छोड़ देने से सीसे के जमने में सहायता मिलती है।

सीसे के गुण—सीसा नील धूसर वर्ण की धातु है। ताज़े कटे भाग पर तो धातु की चमक रहती है, पर थोड़ी देर हवा में रख देने पर इसके पृष्ठ पर ऑक्साइड का पतला स्तर भी जमा हो जाता है। एक बार स्तर जमा हो गया, तो फिर नीचे के शेष सीसे पर हवा का प्रभाव नहीं पड़ता। अंगुलियाँ इस पर रगड़ कर सूँघी जायं, तो इसमें विचित्र गन्ध मालूम पड़ती है। कागज पर यह काली रेखा भी खींचता है। अवक्षेपण विधि से सीसा मणिभीय बनाया जा सकता है। यदि लेड ऐसीटेट के विलयन में जस्ते का छड़ लटकाया जाय तो 'सीस-वृक्ष' बन जाता है जो मणिभीय सीसा है। इसकी प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$Pb\ (CH_3COO)_2 + Zn = Zn\ (CH_3COO)_2 + Pb \downarrow$$

सीसा बड़ी नरम धातु है। नाखूनों से खुरची जा सकती है। यदि इसमें एंटीमनी मिला दिया जाय तो कठोर पड़ जाती है।

यों तो सीसे पर ऑक्साइड की हलकी तह हवा में रख छोड़ने पर जम जाती है, पर फिर भी सीसे का पूरा ढोका ऑक्साइड नहीं बन जाता। परन्तु यदि सीसा पिघलाया जाय, तो यह उपचित होने लगता है। धीरे धीरे **लिथार्ज**, PbO, (एकौक्साइड) बनता है—

$$2Pb + O_2 = 2PbO$$

तप्त सीसे पर क्लोरीन के योग से लेड क्लोराइड बनता है—

$$Pb + Cl_2 = PbCl_2$$

और इसी प्रकार तप्त सीसा गन्धक से संयुक्त होकर लेड सलफाइड, PbS, देता है।

यदि पानी में हवा घुली हो, तो इस पानी का भी सीसे पर असर होता है। थोड़ा सा लेड या प्लम्बिक हाइड्रौक्साइड बनता है और यदि पानी में,

कार्बन द्विऑक्साइड भी हो तो लेड कार्बोनेट भी बनेगा। इसी लिये नल के पानी में थोड़ा सा खतरा रहता है यदि नल सीसे के बने हों, क्योंकि सीसे के लवण धीरे-धीरे विष का काम करते हैं जिसे 'सीस-विष' या लेड पॉयज़निंग कहा जाता है।

सीसा और ऑक्सीजन युक्त पानी में निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$Pb + 2H_2O + O_2 = Pb(OH)_2 + H_2O_2$$

इसमें हाइड्रोजन परौक्साइड बनता है।

सीसे के ऊपर **गरम सान्द्र** हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, गरम हलके नाइट्रिक ऐसिड **और गरम सान्द्र** सलफ्यूरिक ऐसिड का ही प्रभाव पड़ता है, अन्य अम्लों का नहीं। इसीलिये अम्लाभेद्य हौज़ सीसे के ही बनाये जाते हैं। तीनों ऐसिडों की प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$Pb + 2HCl = PbCl_2 + H_2$$
$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$Pb + 2H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड का प्रभाव सीसे पर बहुत कम पड़ता है, क्योंकि लेड नाइट्रेट की (जो कम ही विलेय है) पपड़ी सीसे पर जमा हो जाती है, और आगे के प्रभाव से बचाये रखती है।

पायरोफोरिक या फुलझड़ीदार सीसा—लेड ऐसीटेट और रॉशील लवण, $KNaC_4H_4O_6$, के योग से उत्पन्न लेड टारट्रेट, $PbC_4H_4O_6$, का शुष्क अवक्षेप एक पतली नली में जो एक सिरे पर बन्द और दूसरे पर खिँची हो, लो और तब तक गरम करो जब तक सब धुआँ निकल न जाय। अब खिंचा हुआ सिरा भी बन्द कर दो। नली जब ठंढी पड़ जाय तो रेती से खिंचे सिरे का मुँह काट दो। हिला हिला कर सीसे का महीन चूर्ण नली से बाहर निकालो। जैसे ही यह हवा के संपर्क में आवेगा, यह दीप्त हो उठेगा और लेड ऑक्साइड का पीला धुआँ भी बनेगा।

लेड टारट्रेट को गरम करने पर यह फुलझड़ीदार सीसा निम्न प्रतिक्रिया से बना—

$$PbC_4H_4O_6 + 2O_2 = Pb + 4CO_2 + 2H_2O$$

यह सीसा इतना महीन होता है कि हवा में अपने आप जल उठता है।

सीसे का उपयोग छापेखाने के टाइपों में, छतों की चादरों में, और गोलियों के बनाने में विशेष होता है।

सीसे का परमाणुभार—भिन्न भिन्न स्थानों से प्राप्त सीसे का परमाणुभार भिन्न भिन्न पाया गया है। रेडियोऐक्टिव तत्त्वों के विच्छेदन की जो तीन श्रेणियाँ हैं उनका भी अन्तिम स्थायी पदार्थ सीसा है। यूरेनियम से प्राप्त सीसे का आनुमानिक परमाणुभार २०६ होना चाहिये और थोरियम वाले का २०८·४। यह बात है भी ऐसी ही क्योंकि यूरेनियम खनिजों से प्राप्त सीसे का परमाणुभार २०६.—२०६.१ मिलता है, थोरियम खनिजों से प्राप्त सीसे का २०७·६ से २०८·४ तक है और अन्य साधारण खनिजों से प्राप्त सीसे का २०७·२ है। सीसे का रासायनिक तुल्यांक १०३·५ है। ड्यूलोन और पेटी के नियम के आधार पर परमाणुभार इसके निकट ठहरता है। लेड चतुः एथिल, $Pb(C_2H_5)_4$, के समान वाष्प शील कार्बनिक यौगिकों के वाष्प-घनत्व के आधार पर परमाणुभार इसी के लगभग है।

साधारण स्रोतों से प्राप्त सीसे का परमाणुभार २०७·२२ माना जाता है और यह मान विश्वसनीय है।

सीसे के तीन समस्थानिक प्रसिद्ध हैं—२०६, २०७ और २०८।

सीस हाइड्राइड (लेड हाइड्राइड)—इसकी स्थिति संदिग्ध है। संभवतः यह वाष्पशील यौगिक वंग हाइड्राइड, SnH_4, से मिलता जुलता हो।

सीस उपौक्साइड (लेड सबौक्साइड), Pb_2O.—यह सीस ऑक्ज़लेट को वायु के अभाव में ३००° के नीचे गरम करने पर बनता है—

$$2Pb\begin{cases}OCO\\ \quad | \\ O-CO\end{cases} = Pb_2O + 3CO_2 + CO$$

यह काला चूर्ण है और गरम करने पर, अथवा अम्ल या क्षारों के योग से सीस या सीसे के ऑक्साइड में परिणत हो जाता है।

$$Pb_2O = Pb + PbO$$

सीसा थोड़ा सा लेड ऐसीटेट के विलयन में भी घुलता है और घुलने पर उपलवण देता है—

$$Pb^{++} + Pb = 2Pb^{+}$$

सीस एकौक्साइड मुर्दासंख,लिथार्ज या मेस्सिकोट, (massicot), PbO—वैसे तो लिथार्ज और मेस्सिकोट एक है पर लिथार्ज इतने ऊँचे तापक्रम पर बनाया जाता है कि यह गल जाय, और मेस्सिकोट साधारण तापक्रम पर।

सीसे को हवा में गरम करने पर जो धूसर मैल बनता है वह एकौक्साइड और सीसे का मिश्रण है। यदि लोहे के बर्तन में इसे गरम करें तो पीला ऑक्साइड, PbO, बनता है। गरम करने पर यह पीला चूर्ण काला पड़ जाता है और तब इसे **मेस्सिकोट** कहते हैं। अब यदि इसे तपा कर गलायें और पीस डालें तो नारंगी रंग का जो चूर्ण मिलता है उसे लिथार्ज कहते हैं। लिथार्ज को ही हमारे देश में मुर्दासंख कहते हैं।

लिथार्ज का उपयोग फ्लिंट काँच बनाने में, लेड लवण बनाने में और पेंट-वार्निशों में होता है। इसकी उपस्थिति में अलसी का तेल शीघ्र उपचित होकर ठोस पदार्थ **लिनोक्सीन** देता है। पानी और जैतून के तेल के उबलने पर यह लेड ओलियेट देता है।

हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर लिथार्ज सीसे में परिणत हो हो जाता है।

$$PbO + H_2 = Pb + H_2O$$

यह क्षारों के योग से **प्लम्बाइट** (plumbite) यौगिक देता है—

$$PbO + 2NaOH = Na_2PbO_2 + H_2O$$

लाल सीसा, रेड लेड, मिनियम (minium) **या त्रिप्लुम्बिक चतुरौक्साइड,** Pb_3O_4 .—इसे बनाने के लिये पहले तो सीसे को मेस्सिकोट, PbO, में परिणत करते हैं, और फिर इसे विशेष अंगीठियों में सावधानीपूर्वक नियंत्रित तापक्रम पर ४००° के निकट गरम करते हैं। धीरे धीरे कई घंटों में रेड-लेड बन जाता है—

$$6PbO + O_2 \rightleftharpoons 2Pb_3O_4$$

यह चटक लाल मणिभीय चूर्ण है। गरम करने पर इसका रंग काला पड़ने लगता है, पर ठंढे होने पर लाल रंग फिर लौट आता है। ४७०° के ऊपर गरम करने पर यह विभाजित हो जाता है और सीस एकौक्साइड, PbO, बनता है।

नाइट्रिक ऐसिड के योग से रेड़-लेड लेड परौक्साइड देता है—

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

इस प्रकार रेड लेड को PbO और PbO_2 का मिश्रण समझना चाहिये।

$$Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$$

अथवा इसे लेड प्लम्बेट, $Pb_2.PbO_4$ भी समझा जा सकता है (प्लम्बिक ऐसिड H_4PbO_4 होता है)।

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से यह लेड क्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + 4H_2O + Cl_2$$

रेड लेड का सबसे अधिक उपयोग लाल पेंटों में है। इनमें यह लाल रंग का भी काम देता है, और तेल को उपचित करने में उत्प्रेरक ('शोषक'-drier) का भी। काँच के व्यवसाय में भी काम आता है।

लेड सेसक्वि-ऑक्साइड, Pb_2O_3—कास्टिक पोटाश के विलयन में यदि लेड ऑक्साइड, PbO, घोला जाय, और ठंढे विलयन में सोडियम हाइपोक्लोराइट डालें तो लेड सेसक्विऑक्साइड बनता है।

$$2PbO + NaClO = Pb_2O_3 + NaCl$$

यह रक्त-पीत अमणिभ चूर्ण है। यह अम्लों के योग से लेड लवण और लेड परौक्साइड देता है। इसे भी रेड लेड के समान PbO और PbO_2 का मिश्रण समझना चाहिये—

$$PbO + PbO_2 = Pb_2O_3$$

अथवा इसे लेड मेटाप्लम्बेट, $Pb.PbO_3$, समझा जा सकता है (मेटाप्लम्बिक ऐसिड H_2PbO_3 होता है)।

सीस द्विऑक्साइड या परौक्साइड, PbO_2—इसके बनाने की निम्न विधियाँ हैं—

(१) नाइट्रिक ऐसिड और रेड लेड के योग से—

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 \downarrow + 2H_2O$$

लेड नाइट्रेट पानी में घोल कर अलग किया जा सकता है।

(२) ब्लीचिंग पाउडर—"विरंजक चूर्ण"—के समान क्षारीय अपचायक रस और सीसे के लवण के योग से—जैसे लेड ऐसीटेट से—

$$Pb(CH_3COO)_2 + Ca(OH)_2 = Pb(OH)_2 + Ca(CH_3COO)_2$$
$$Pb(OH)_2 + CaOCl_2 = PbO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

लेड ऐसीटेट को पानी में घोलते हैं, और इसमें विरंजक चूर्ण का आधिक्य डालते हैं। फिर जल ऊष्मक पर गरम करते हैं। भारी भूरा अवक्षेप नीचे बैठ जाता है। ऊपर का विलयन पसा कर अलग कर देते हैं। अवक्षेप को फिर गरम हलके नाइट्रिक ऐसिड से अच्छी तरह खलभलाते हैं। ऐसा करने से विरंजक चूर्ण दूर हो जाता है। अवक्षेप को छान कर और धो कर सुखा लेते हैं।

लेड द्विऑक्साइड गहरा श्याम-रक्त रंग का चूर्ण है। इसमें बहुधा निम्न जाति के ऑक्साइड भी मिले रहते हैं। गरम करने पर यह शीघ्र ऑक्सीजन देता है—

$$2PbO_2 = 2PbO + O_2$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है। इसके साथ गन्धक मिला कर घोटा जाय तो यह तीव्र लपक से जलने लगेगा और लेड सलफ़ाइड बनेगा—

$$PbO_2 + 2S = PbS + SO_2$$

लेड द्विऑक्साइड और गन्धक द्विऑक्साइड का योग होने पर लेड ऑक्साइड गरम होकर लाल हो जाता है। प्रतिक्रिया में लेड सलफेट बनता है—

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$$

यदि मैंगनस लवण (जैसे $MnSO_4$) को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड, लेड द्विऑक्साइड, और थोड़े से हलके सलफ़्यूरिक ऐसिड के साथ उबाला जाय तो परमैंगेनिक ऐसिड का लाल विलयन मिलेगा।

$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5PbSO_4 + 2H_2O$$

इसी प्रकार क्रोमियम लवण कास्टिक पोटाश की विद्यमानता में लेड द्विऑक्साइड के योग से पोटैसियम क्रोमेट देता है—

$$CrCl_3 + 3KOH = Cr(OH)_3 + 3KCl$$
$$2Cr(OH)_3 + 4KOH + 3PbO_2 = 2K_2CrO_4 + 3PbO + 5H_2O$$

लेड द्विऑक्साइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ उबालने पर क्लोरीन गैस देता है—

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

पर ठंढे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर संभवतः लेड चतुःक्लोराइड देता है—

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O$$

क्षारों के योग से लेड द्विऑक्साइड प्लम्बेट देता है जो स्टैनेटों के समान होते हैं।

$$PbO_2 + 4NaOH = Pb(ONa)_4 + 2H_2O$$
$$= Na_4PbO_4 + 2H_2O$$
$$= Na_2PbO_3 + 2NaOH + H_2O$$

ऐक्युमुलेटर या संचायक सेल (Accumulators)—बिजली के ऐक्युमुलेटर या संचायक सेलों में लेड द्विऑक्साइड, PbO_2, का अच्छा उपयोग किया जाता है। इन संचायक सेलों में सीस के दो छेददार प्लेट होते हैं। इन छेदों में लेड द्विऑक्साइड भरा होता है। ये प्लेट जब सलफ्यूरिक ऐसिड के हलके विलयन के संपर्क में आते हैं, तब प्रतिक्रिया द्वारा लेड सलफेट बनता है। पर यदि विलयन के संपर्क में आने पर बिजली की धारा भी प्रवाहित की जाय, तो लेड सलफेट नहीं बनता, क्योंकि जितना भी बनेगा उसका फिर विद्युत् विच्छेदन हो जाता है—

$$PbO_2 \leftarrow SO_4^{--} \leftarrow PbSO_4 \rightarrow Pb^{+} \rightarrow Pb$$

ऐनोड पर $PbSO_4$ कैथोड पर

कैथोड पर सीसा जमा होता है और ऐनोड पर लेड परसलफेट बन जाता है, जो फिर लेड परौक्साइड देता है—

$$SO_4 + PbSO_4 = Pb(SO_4)_2$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO$$

इस प्रकार चार्ज होने पर प्लेट (ऐनोड) पर लेड द्विऑक्साइड रहता है और कैथोड पर सीसा। इस बैटरी का वोल्टन २ वोल्ट के लगभग होता है।

अब यह देखना चाहिये कि यह संचायक सेल विसर्जित (discharge किस प्रकार होती हैं। सीसे वाले प्लेट (कैथोड) पर का सीसा समीप में स्थित सलफ्यूरिक ऐसिड के सलफेट आयन (SO_4^{--}) से संयुक्त होकर लेड सलफेट देता है और ऋणाणु मुक्त होते हैं—

$$SO_4^{--} + Pb = PbSO_4 + \text{ऋ}$$

लेड द्विऑक्साइड वाले प्लेट पर ऐसिड की हाइड्र-आयन (H^+) विद्युत् धारा के ऋणाणुओं से संयुक्त होकर हाइड्रोजन बनाती है—

$$2H^+ + 2ऋ = H_2$$

यह नवजात हाइड्रोजन लेड द्विऑक्साइड का अपचयन करके लेड एकौक्साइड देता है—

$$PbO_2 + H_2 = H_2O + PbO$$

यह लेड एकौक्साइड ऐसिड से संयुक्त होकर लेड सलफेट देता है।

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

इस प्रकार ऐनोड पर फिर लेड सलफेट जमा हो जाता है। इस तरह सेल का विसर्जन होता है।

संचायक का आविष्ट करना (charge)—संचायक में लगे हुये निशान तक सलफ्यूरिक ऐसिड का हलका विलयन भरते हैं (बहुधा ऐसिड की मात्रा तो ठीक रहती है, केवल पानी सूख जाता है, इसलिये निशान तक स्रवित जल डाल देते हैं)। अब बिजलीघर से आने वाले प्रमुख तारों-"mains" का धनात्मक सिरा ऐनोड से, और ऋणात्मक सिरा कैथोड से जोड़ देते हैं, और बीच में एक बल्ब की बाधा लगा देते हैं। दो तीन दिन में बैटरी आविष्ट हो जाती है। वोल्टन २ वोल्ट से कुछ अधिक होना चाहिये।

जब बिजली की धारा पुनः आविष्ट करने के लिये प्रवाहित होती है, तो निम्न प्रतिक्रियायें होती हैं—

कैथोड (−) पर—

$$PbSO_4 + 2ऋ = Pb + SO_4^{--}$$

(कैथोडपर) (ऐनोडपर चली जाती है)

ऐनोड (+) पर—

$$PbSO_4 + SO_4^{--} + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$$

इन दोनों को जोड़ देने पर

$$२ ऋ(\text{बिजली घर से}) + 2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

आविष्ट करने और विसर्जन करने की दोनों प्रतिक्रियायें एक ही समीकरण में इस प्रकार व्यक्त की जा सकती हैं—

$$२ ऋ(\text{शक्ति}) + 2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{विसर्ग}}{\overset{\text{आवेश}}{\rightleftharpoons}} PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4$$

सीस हाइड्रौक्साइड, $Pb(OH)_2$ या $2PbO.H_2O$ या $Pb_2O(OH)_2$—सीसे के लवण के विलयन में क्षार का विलयन छोड़ने पर जो सफेद अवक्षेप आता है वह संभवतः हाइड्रौक्साइड का है। यह पानी में कम विलेय है, और लाल लिटमस का रंग नीला कर देता है। इसका आयनीकरण संभवतः इस प्रकार होता है—

$$Pb(OH)_2 \rightarrow Pb(OH)^+ + OH^-$$

यह ऐसिडों में घुल कर लवण और क्षारों में घुल कर प्लम्बाइट देता है। १४५° तक गरम करने पर यह सीस एकौक्साइड हो जाता है—

$$Pb(OH)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2H_2O$$

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = Na_2PbO_2 + 2H_2O$$

$$Pb(OH)_2 \xrightarrow{\text{गरम}} PbO + H_2O$$

प्लम्बेट—यदि मुर्दासंख (लिथार्ज) और चूना को हवा में साथ साथ गलाया जाय तो हवा से ऑक्सीजन लेकर प्लम्बेट बनता है—

$$2PbO + 4CaO + O_2 = 2Ca_2PbO_4$$

कैलसियम प्लम्बेट के नीरंग मणिभ, $Ca_2PbO_4.4H_2O$, होते हैं।

पोटैसियम प्लम्बेट, $K_2Pb(OH)_6$ या $K_2PbO_3.3H_2O$—सीस द्विऑक्साइड, PbO_2, और कास्टिक पोटाश (थोड़ा सा पानी भी) को चाँदी की प्याली में गलाने पर पोटैसियम प्लम्बेट बनता है। शून्य में उड़ा कर और पोटैसियम स्टैनेट के समरूपी मणिभ डाल कर इसके मणिभ प्राप्त होते हैं।

प्लम्बिक ऐसिड ऑर्थो और मेटा दोनों प्रकार के होते हैं—

सोडियम लेड टारट्रेट के क्षारीय विलयन का विद्युत् विच्छेदन करने पर ऐनोड (+) पर मेटाप्लम्बिक ऐसिड काले चूर्ण के रूप में जमा हो जाता है। ऑर्थो-ऐसिड शुद्ध-रूप नहीं पाया जाता।

सीस लवणों के सामान्य गुण—सीसे के लवण अधिकतर नीरंग होते हैं (क्रोमेट पीला होता है)। ये सब विषैले हैं। विलयनों में ये लेड आयन, Pb^{++}, देते हैं जिसकी संयोज्यता दो है—

$$Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons Pb^{++} + 2NO_3^{-}$$

लेड लवणों के विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने से सीस क्लोराइड, $PbCl_2$, का सफेद अवक्षेप आता है जो गरम पानी में घुलता है।

$$Pb^{++} + 2Cl^{-} \rightleftharpoons PbCl_2 \downarrow$$

गरम पानी वाले विलयन में पोटैसियम क्रोमेट का विलयन छोड़ने पर लेड क्रोमेट का पीला अवक्षेप आता है।

$$Pb^{++} + CrO_4^{--} = PbCrO_4 \downarrow$$

और इसी प्रकार पोटैसियम आयोडाइड का विलयन छोड़ने पर लेड आयोडाइड, PbI_2, का पीला अवक्षेप मिलता है।

$$Pb^{++} + 2I^{-} = PbI_2 \downarrow$$

सीस लवणों के विलयन में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड (और एलकोहल) छोडने पर सीस सलफेट का सफेद अवक्षेप आवेगा।

$$Pb^{++} + SO_4^{--} = PbSO_4 \downarrow$$

सीस लवणों के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित करने पर लेड सलफाइड का काला अवक्षेप आता है—

$$Pb^{++} + H_2S \rightarrow PbS \downarrow + 2H^{+}$$

सीस कार्बोनेट, $PbCO_3$ या **सफेदा** (White lead), $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$ —यह कहा जा चुका है कि **सेरुसाइट** (cerussite) अयस्क लेड कार्बोनेट है। पेंटों के काम में इसका बड़ा उपयोग है, सभी रंग के पेंटों में मुख्य यही है, जिसमें अन्य रंग मिलाये जाते हैं। यह लकड़ी और धातु के ऊपर चिपट कर बैठता भी अच्छी तरह है।

व्यापारिक मात्रा में लेड कार्बोनेट तैयार करने की अनेक विधियाँ हैं। पुरानी डच विधि इस प्रकार है—नम हवा और कार्बन द्विऑक्साइड की विद्यमानता में सीसा धातु पर ऐसीटिक ऐसिड की प्रतिक्रिया की जाती है। धीरे धीरे ऐसिड सीसे को खाता है। मिट्टी के बड़े पात्रों में यह प्रतिक्रिया की जाती है जिनमें अन्दर से लुक फिरा होता है। इन पात्रों में सीसे की पट्टियां लटकाने के लिये विधान होता है। प्रत्येक पात्र ८" ऊँचा और ४" चौड़ा होता है, और इसमें ३% ऐसीटिक ऐसिड का विलयन होता है।

पहले नीचे बबूल की छाल बिछाते हैं (जिसका उपयोग चर्मशाला में किया जाता है), इस पर मिट्टी के पात्र एक पंक्ति में रख दिये जाते हैं। इन्हें लकड़ी के तख्ते से ढँक देते हैं। ऊपर फिर छाल बिछाते हैं, फिर पात्र रखते हैं और फिर लकड़ी का तख्ता। इसी प्रकार एक पर एक पंक्ति की चिनायी करते जाते हैं जब तक कि सब ढेरी १३' × १३' × २०' की न हो जाय। बबूल की छाल में जो किण्व होता है उससे खमीर उठता है। खमीर उठने पर गरमी पैदा होती है। इस गरमी से ऐसीटिक ऐसिड की भापें उठती हैं। ये भापें ऑक्सीजन के योग से सीसे को खा जाती हैं, और भास्मिक लेड ऐसीटेट बनता है—

चित्र ८८—सफेदा बनाने के पात्र

$$2Pb + 2CH_3COOH + O_2 = (CH_3COO)_2 Pb.Pb(OH)_2$$

खमीर उठने में जो कार्बन द्विऑक्साइड बनता है, वह इस भास्मिक लेड ऐसीटेट को भास्मिक लेड कार्बोनेट में परिणत कर देता है—

$$3[(CH_3COO)_2 Pb.Pb(OH)_2] + 4CO_2 + 2H_2O$$
$$= 2[PbCO_3.Pb(OH)_2] + 6CH_3COOH$$

प्रतिक्रिया में बना हुआ ऐसीटिक ऐसिड फिर आगे प्रतिक्रिया करता है। इस प्रकार सीसे के पत्र "सफेदा" में परिणत हो जाते हैं।

कार्टर विधि—इस विधि में ऊपर वाली प्रतिक्रिया ही लकड़ी के पीपों में (१० फुट लंबे और ६ फुट व्यास के) की जाती है। ये पीपे अपने क्षैतिजाक्ष पर धीरे धीरे घूमते रहते हैं। पिघला हुआ सीसा संकुचित वायु या अतितप्त भाप द्वारा रज के रूप में उड़ कर इन पीपों में पहुँचता है। एक ओर से सीसे की इस रज का संपर्क ऐसीटिक ऐसिड के हलके विलयन की फौंसी (spray) से होता है। यहीं पर हवा और कार्बन द्विऑक्साइड से भी योग होता है। बाहर से गरमी पहुँचाने की आवश्यकता नहीं होती क्योंकि प्रतिक्रिया में स्वयं गरमी पैदा होती है और तापक्रम बराबर ४०° के निकट बना रहता है।

सीस ऐसीटेट, $(CH_3COO)_2Pb.3H_2O$—यह सीसे का मुख्य लवण है। स्वाद में मीठा होने के कारण इसे **सीस-शर्करा** भी कहते हैं। यह लेड ऑक्साइड या कार्बोनेट को गरम हलके ऐसीटिक ऐसिड में घोल कर बनाया जाता है।

$$PbO + 2CH_3COOH = H_2O + (CH_3COO)_2Pb$$

$$PbCO_3 + 2CH_3COOH = (CH_2COO)_2Pb + H_2O + CO_2$$

विलयन को उड़ा कर सुखा लिया जाता है, और लेड ऐसीटेट के मणिभ मिल जाते हैं। यह श्वेत मणिभ पदार्थ है। पानी में काफी घुलता है, और इसका आयनीकरण कम होता है, इसीलिये लेड सलफेट के अवक्षेप को अमोनियम ऐसीटेट में घोला जा सकता है।

लेड ऐसीटेट के विलयन में मुर्दासंख, PbO, कुछ घोला जा सकता है। ऐसा करने पर जो विलयन मिलता है, उसे **गौलार्ड-एक्सट्रैक्ट** (Goulard's extract) कहते हैं। दवाइयों में इसके [illegible] का उपयोग है। यह भास्मिक लेड ऐसीटेट, $Pb(CH_3COO)_2.Pb(OH)_2$, है। जलने पर जो व्रण पड़ जाते हैं, उन पर लेड ऐसीटेट का विलयन लगाने से लाभ होता है। भास्मिक लेड ऐसीटेट दूसरा $Pb(CH\ COO)_2 . 2Pb(OH)_2$ है।

रेड लेड, Pb_3O_4, को गरम हैम ऐसीटिक ऐसिड में घोलने पर **लेड चतुः ऐसीटेट,** $Pb(CH_3COO)_4$, बनता है, जिसके सुई के से सफेद मणिभ होते हैं।

सीस क्लोराइड, $PbCl_2$—यह प्रकृति में भी पाया जाता है। लेड ऑक्साइड या कार्बोनेट पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से आसानी से बन सकता है—

$$PbCO_3 + 2HCl = PbCl_2 + H_2O + CO_2$$

यह श्वेत मणिभीय पदार्थ है। १०० भाग ठंढे पानी में १ भाग घुलता है। पर गरम पानी में १०० भाग में ३ भाग घुल जाता है। गरम पानी में यदि विलयन बना कर ठंढा किया जाय तो चमकती सुइयों के से मणिभ मिलेंगे। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में पानी की अपेक्षा यह और कम विलेय है। पर फिर भी संकीर्ण आयन बनाने के कारण यह शीघ्र घुल जाता है। **हाइड्रोक्लोरोप्लुम्बस ऐसिड** बनता है।

$$2HCl + PbCl \rightleftharpoons H_2PbCl_4 \rightleftharpoons 2H^+ + PbCl_4^{--}$$

इसी कारण लेड सलफाइड भी गरम सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है—

$$PbS + 4HCl = H_2PbCl_4 + H_2S$$

लेड क्लोराइड के बहुत से भास्मिक लवण भी बनते हैं जैसे—

(१) लिथार्ज और नमक के योग से (विलयनों को उबालने पर) $PbCl_2 . 4PbO$. (टर्नर येलो)—

$$5PbO + H_2O + 2NaCl \rightleftharpoons PbCl_2 . 4PbO + 2NaOH$$

(२) लिथार्ज और अमोनियम क्लोराइड को गरम करके $PbCl_2 . 7PbO$—(कैसेल येलो)।

सीस फ्लोराइड, PbF_2—यह पोटैसियम फ्लोराइड और लेड ऐसीटेट की विनिमय प्रतिक्रिया से बनता है—

$$Pb(CH_3COO)_2 + K_2F_2 = PbF_2 \downarrow + 2CH_3COOK$$

सीस ब्रोमाइड, $PbBr_2$—यह लेड ऐसीटेट और पोटैसियम ब्रोमाइड की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$Pb(CH_3COO)_2 + 2KBr = PbBr_2 \downarrow + 2CH_3COOK$$

सीस आयोडाइड, PbI_2—यह लेड लवण और पोटैसियम आयोडाइड की अवक्षेपण प्रतिक्रिया से बनता है—

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2 \downarrow + 2KNO_3.$$

यह सुनहरा मणिभीय पदार्थ है। ठंडे पानी में बहुत कम विलेय (१००० में १) पर उबलते पानी में कुछ अधिक विलेय है। विलयन नीरंग होता है।

सीस आयोडाइड पोटैसियम आयोडाइड के आधिक्य में घुल जाता है और $PbI_2 . 2KI$ यौगिक बनता है। विलयन गरम करने पर फिर अवक्षेप आ जाता है। धूप में रखने पर सीस आयोडाइड विभाजित हो जाता है, और आयोडीन निकलता है।

सीस क्लोरेट, $Pb(ClO_3)_2 . H_2O$—यह लिथार्ज और क्लोरिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$PbO + 2HClO_3 = Pb(ClO_3)_2 + H_2O$$

क्लोरो-प्लुम्बेट—यदि ठंढे सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में लेड द्विऑक्साइड घोला जाय और क्लोरीन प्रवाहित की जाय, तो गहरे भूरे रंग का विलयन मिलता है। यह **हाइड्रोक्लोरो-प्लुम्बिक ऐसिड**, H_2PbCl_6, का है।

इसमें यदि अमोनियम क्लोराइड छोड़ा जाय तो पीला अवक्षेप **अमोनियम क्लोरोप्लुम्बेट**, $(NH_4)_2PbCl_6$, का आता है।

इसमें यदि ठंढा सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ा जाय, तो पहले तो हाइड्रोक्लोरो-प्लम्बिक ऐसिड मुक्त होता है, पर फिर यह विभाजित होकर पीला द्रव देता है जो **प्लुम्बिक क्लोराइड**, या लेड चतुःक्लोराइड, $PbCl_4$, का है। इसका घनत्व ३·१८ है, द्रवणांक–१४° है। गरम करने पर यह क्लोरीन निकालता है—

$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$$

सीस चतुःक्लोराइड, PbF_4—यदि सीस द्विऑक्साइड को पोटैसियम फ्लोराइडके साथ गलाया जाय, और फिर इसे हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घोला जाय तो एक लवण $3KF.HF.PbF_4$ मिलता है। इसके ऊपर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से सीस चतुःफ्लोराइड, PbF_4, मिलेगा।

$$PbO_2 + 3KF + 5HF = 3KF.HF.PbF_4 + 2H_2O.$$
$$2KF.HF.PbF_4 + 3H_2SO_4 = 3KHSO_4 + 4HF\uparrow + PbF_4.$$

यह उल्लेखनीय बात है कि $3KF.HF.PbF_4$ लवण गरम करने पर पहले हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड देता है; और बाद को फ्लोरीन—

$$3KF.HF.PbF_4 = 3KF.PbF_4 + HF\uparrow$$
$$= 3KF + PbF_2 + HF + F_2\uparrow.$$

सीस सलफाइड, PbS.—यह प्रकृति में गेलीना के रूप में पाया जाता है। सीसे के किसी लवण पर हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित करने पर काला लेड सलफाइड प्राप्त होता है, और इसी प्रकार लेड कार्बोनेट और सोडियम सलफाइड के योग से भी।

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3.$$
$$PbCO_3 + Na_2S = PbS + Na_2CO_3$$

सीसा जब गन्धक की वाष्पों में जलता है। तब भी लेड सलफाइड बनता है। यह काले रंग का होता है और पानी में अविलेय है। इसका विलेयता गुणनफल, $[Pb^{++}][S^{--}] = ४.२ \times १०^{-२८}$ है।

हलके नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह लेड नाइट्रेट देता है जो विलेय है, और गन्धक पृथक् हो जाता है।

$$\left.\begin{array}{l} PbS + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2S \\ H_2S + 2HNO_3 = 2H_2O + S + 2NO_2 \end{array}\right\}$$

पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से यह लेड सलफेट बन जाता है।

$$PbS + 2HNO_3 = PbSO_4 + H_2O + N_2O$$

लेड सलफाइड का द्रवणांक १११२° है, और इसका ऊर्ध्वपात बहुत ऊँचे तापक्रम पर होता है।

लेड लवण सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की विद्यमानता में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर आरम्भ में पीला या लाल अवक्षेप भी देते हैं। यह अवक्षेप $PbS.PbCl_2$ का है। बाद को देर तक प्रवाहित करने पर काला अवक्षेप PbS का मिलता है।

सीस पंचसलफाइड, PbS_5—सीसे के लवण के विलयन में ०° पर कैलसियम पंचसलफाइड का विलयन छोड़ने पर इसका लाल सा अवक्षेप प्राप्त होता है।

$$CaS_5 + Pb(CH_3COO)_2 = PbS_5 + Ca(CH_3COO)_2.$$

सीस सलफेट, $PbSO_4$—यह कहा जा चुका है कि लेड सलफाइड (गेलीना) के जारण पर लेड सलफेट बनता है। अवक्षित लेड सलफाइड और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी बनता है। यदि सीसे के विलेय लवण के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड (और कुछ एलकोहल भी) छोड़ा जाय, तो लेड सलफेट का सफेद अवक्षेप आवेगा। लेड सलफेट प्रसिद्ध अविलेय पदार्थों में से है। (१२००० भाग पानी में १ भाग)। इसका विलेयता-गुणनफल, $[Pb^{++}][SO_4^{--}]$, १×१०^{-८} है। लेड सलफेट गरम अमोनियम ऐसीटेट में घुल जाता है क्योंकि प्रतिक्रिया में बना लेड ऐसीटेट का आयनीकरण बहुत कम होता है—

$$\begin{array}{l} PbSO_4 + 2CH_3.COONH_4 = Pb(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2SO_4. \\ \qquad = Pb(CH_3COO)_2 + 2NH_4^+ + SO_4^{--}. \end{array}$$

प्रकृति में लेड सलफेट एंग्लेसाइट (anglesite) अयस्क में मिलता है।

अमोनिया के साथ यह भास्मिक सलफेट $PbO.PbSO_4$ (अथवा $2PbO.SO_3$) देता है। $PbSO_4.3PbO$ भी पाया गया है।

प्लम्बिक सलफेट, $Pb(SO_4)_2$—लेड चतुःक्लोराइड की जाति का प्लम्बिक सलफेट संचायक सेलों में बनता पाया गया है, जैसा कि पहले कहा जा चुका है—

$$PbSO_4 + SO_4 = Pb(SO_4)_2.$$

यह पानी के संपर्क से विभाजित हो जाता है और लेड परौक्साइड बनता है—

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

यदि रन्ध्रमय पात्र में सीसे का एनोड लेकर ३०° के नीचे सलफ्यूरिक ऐसिड का विद्युत् विच्छेदन किया जाय तो हरित-पीत रंग का पदार्थ मिलता है जो संभवतः प्लम्बिक सलफेट ही है।

सीस क्रोमेट, $PbCrO_4$—यह कहा जा चुका है कि पोटैसियम क्रोमेट के शिथिल विलयन में लेड ऐसीटेट का विलयन छोड़ा जाय तो लेड क्रोमेट का पीला अवक्षेप मिलता है। यह ऐसीटिक ऐसिड और हलके नाइट्रिक ऐसिड में नहीं घुलता, पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में घुल जाता है—

$$Pb(CH_3COO) + K\,CrO_4 = PbCrO_4 \downarrow + 2CH_3COOK.$$

लेड सलफेट और अमोनियम ऐसीटेट के योग से जो विलयन मिलता है, उसमें भी यदि पोटैसियम क्रोमेट का विलयन छोड़ा जाय तो लेड क्रोमेट का पीला अवक्षेप मिलेगा, क्योंकि लेड क्रोमेट की विलेयता सभी सीस लवणों की अपेक्षा कम है। विलेयता गुणनफल, $[Pb^{++}][CrO_4^{--}] =$ १.८×१०^{-१४}.

पीले सीस क्रोमेट को हलके क्षार विलयन के साथ उबाला जाय तो नारंगी या लाल रंग का पदार्थ मिलता है, जो संभवतः **भास्मिक लेड क्रोमेट** का है। यदि पोटसियम द्विक्रोमेट के विलयन में लेड लवण का विलयन छोड़ें तो लेड द्विक्रोमेट नहीं, बल्कि लेड क्रोमेट का ही अवक्षेप मिलेगा—

$$K_2Cr_2O_7 + Pb(CH_3COO)_2$$
$$\rightleftharpoons 4CH_3COOK + PbCrO_4 + CrO_3$$

सीस क्रोमेट, $PbCrO_4$, सान्द्र कास्टिक सोडा के विलयन में घुल कर पीला द्रव देता है। प्रतिक्रिया में सोडियम प्लम्बाइट बनता है—

$$Pb\,CrO_4 + 4NaOH = Na_2PbO + Na\ \ rO + 2H\ O.$$

अन्य पदार्थों के साथ लेड क्रोमेट का प्रयोग पेंटों में है।

सीस फॉसफेट, $Pb_3 (PO_4)_2$ और $Pb\ P_2\ O_7$—लेड नाइट्रेट या ऐसीटेट के विलयन में सोडियम फॉसफेट या पायरोफॉसफेट छोड़ने पर इन फॉसफेटों का सफेद अवक्षेप आता है। इनमें दोनों में से ऑर्थोफॉसफेट, $Pb_3 (PO_4)_2$, उबलते फॉसफोरिक ऐसिड में विलेय है, और विलयन में से सीस ऐसिड फॉसफेट, $Pb\ H_2\ PO_4$, के मणिभ मिलते हैं।

सीस बोरेट, (७० प्रतिशत PbO)—यह लेड लवण और सुहागे के योग से बनता है। सफेद पदार्थ है और "शोषक" (drier) के रूप में पेंटों में काम आता है। सीस सिलिकेट और सीस बोरोसिलिकेट (जिसका उपयोग लेन्स बनाने में होता है) भी ज्ञात हैं।

जर्मेनियम, Ge

[Germanium]

मैंडलीफ ने आवर्त्त संविभाग में एका-सिलिकन नामक एक तत्त्व की भविष्यवाणी की थी, और उसके गुणों का उल्लेख भी किया था। सन् १८८६ में विंकलर (Winkler) ने चाँदी के एक नये अयस्क **आर्जिरोडाइट** की परीक्षा की, पर सब परीक्षण के अनन्तर भी उसे ६४ प्रतिशत अयस्क के यौगिक तो मिले। शेष का जब सावधानी से निरीक्षण किया गया, और वायु की अनुपस्थिति में अयस्क को जब गरम किया, तो ऊर्ध्वपातन पर एक भूरा पदार्थ मिला जो पारे का सलफाइड था और इसी में एक नया तत्व भी मिला जिसका नाम जर्मेनियम रक्खा गया।

जर्मेनियम के संबन्ध में हमें बहुत ज्ञात नहीं है। इसके मुख्य अयस्क **आर्जिरोडाइट,** $3Ag_2S \cdot GeS_2$, (जिसमें यह ५-७ प्रतिशत है); और जर्मेनाइट (जिसमें जर्मेनियम ५ प्रतिशत है, इसमें मुख्यतः ताम्र सलफाइड है और २०% के लगभग अन्य तत्त्व भी) हैं।

विंकलर ने आर्जिरोडाइट को पोटैसियम नाइट्रेट और कास्टिक पोटाश के साथ गलाया, और फिर सलफ्यूरिक ऐसिड डाला। ऐसा करने पर कुछ जर्मेनियम ऑक्साइड पृथक् हुआ। शेष जर्मेनियम हाइड्रोजन सलफाइड से अवक्षिप्त किया गया। इस सलफाइड को गरम करने पर जर्मेनियम ऑक्साइड मिला।

जर्मेनियम द्विऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में रक्ततप्त करने पर जर्मेनियम धातु मिलती है। ऐल्यूमीनियम के साथ ऑक्साइड गरम करने पर भी धातु प्राप्त होती है —$4Al + 3GeO_2 = 2Al_2O_3 + Ge$।

जर्मेनियम भंजनशील धूसर रंग की धातु है। चाँदी के विलयन में जर्मेनियम धातु डालने पर चाँदी पृथक् हो जाती है पर निम्न धातुओं को लवणों में से यह पृथक् नहीं कर सकती —Cu, Hg, Sn, Sb या Bi। यह पारे, ऐल्यूमीनियम, मेगनीशियम, चाँदी और ताँबे के साथ मिश्रधातु बनाती है। निम्न रसों का इस पर असर नहीं होता—पानी, ५० % NaOH, सान्द्र HCl, १:१ सलफ्यूरिक ऐसिड। हलके नाइट्रिक ऐसिड के योग से पृष्ठ पर ऑक्साइड की पपड़ी जम जाती है। कॉस्टिक पोटाश के साथ धातु को गलाया जा सकता है।

जर्मेनियम के यौगिक दो श्रेणियों के हैं—जर्मेनस (संयोज्यता २) और जर्मेनिक (संयोज्यता ४)। जर्मेनिक यौगिक स्थायी हैं और जर्मेनस अस्थायी।

जर्मेनिक यौगिक—हाइड्रोजन के योग से जर्मेनियम धातु हाइड्राइड, GeH_4, देती है। मेगनीशियम जर्मेनाइड और हाइड्राक्लोरिक ऐसिड के योग से ये हाइड्राइड आसानी से बनते हैं। GeH_4 नीरंग गैस है (द्रवणांक-१६५°, क्वथनांक ९०°); द्विजर्मेन, Ge_2H_6, द्रव है (क्वथनांक २९°, द्रवणांक—१०९°); त्रिजर्मेन, Ge_3H_8, द्रव है (क्वथनांक ११०·५° द्रवणांक—१०५·६°)।

जर्मेनिक **ऑक्साइड**, GeO_2, जर्मेनियम और ऑक्सीजन के योग से बनता है, अथवा GeS के जारण से। यह श्वेत भारी चूर्ण है। यह अम्लों में कुछ कठिनता से घुलता है (जैसे SnO_2) और जर्मेनिक लवण देता है। क्षारों में घुल कर जर्मेनेट देता है। जर्मेनियम चतुःहाइड्रौक्साइड, $Ge(OH)_4$ नहीं ज्ञात है।

ऑक्साइड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से जर्मेनिक फ्लोराइड, GeF_4, मिलता है। जर्मेनियम धातु को क्लोरीन में जलाने पर जर्मेनिक क्लोराइड मिलता है। इसी प्रकार धातु और ब्रोमीन एवं आयोडीन के योग से **ब्रोमाइड**, $GeBr_4$, और **आयोडाइड**, GeI_4, भी बनते हैं। जर्मेनिक लवण के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके जर्मेनिक सलफाइड, GeS_2, बनता है। यह श्वेत पदार्थ है।

जर्मेनियम के अनेक कार्बनिक यौगिक भी ज्ञात हैं—जैसे $Ge(CH_3)_4$ जो ग्रिगनार्ड यौगिक $Mg\,CH_3\,Br$ और $Ge\,Cl_4$ के योग से बनता है (द्रवणांक—८८°) ।

जर्मेनिक नाइट्राइड, $Ge_3\,N_4$, भी ज्ञात है।

जर्मेनस यौगिक—जर्मेनिक ऑक्साइड, GeO_2, को KOH में घोल कर, फिर हाइड्रोक्लोरिक और हाइपोफॉसफोरस अम्लों के योग से हाइड्रस जर्मेनियम **एकौक्साइड**, GeO, बनता है। यह काला पदार्थ है जो हाइड्रोक्लोरिक या सलफ्यूरिक ऐसिडों में नहीं घुलता। धूमवान नाइट्रिक ऐसिड से उपचित हो जाता है।

जर्मेनस क्लोराइड, $Ge\,Cl_2$, के विलयन में क्षार का विलयन डालने पर जर्मेनस हाइड्रौक्साइड का पीला अवक्षेप आता है। यह क्षार के आधिक्य में विलेय है। हाइड्रौक्साइड गरम करने पर लाल हो जाता है। निम्न परिवर्त्तन होता है।

$$Ge\begin{matrix} / OH \\ \backslash OH \end{matrix} \rightleftharpoons H-Ge\begin{matrix} / O \\ \backslash OH \end{matrix}$$

यह **जर्मेनस ऐसिड**, HGeOOH, फॉर्मिक ऐसिड के समान है। जैसे क्लोरोफार्म के उदविच्छेदन से फॉर्मिक ऐसिड मिलता है, उसी प्रकार जर्मेनियम क्लोरोफार्म के उदविच्छेदन से जर्मेनस ऐसिड—

$$GeHCl_3 + 2H_2O = H.GeO.OH + 3HCl.$$

जर्मेनिक सलफाइड GeS_2, को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर **जर्मेनस सलफाइड**, GeS, मिलता है। इसी प्रकार जर्मेनस क्लोराइड के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर इस सलफाइड का काला लाल चूर्ण मिलता है। यह सलफाइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में आसानी से घुल जाता है।

जर्मेनियम धातु और जर्मेनिक क्लोराइड, $GeCl_4$, के मिश्रण को गरम करने पर **जर्मेनस क्लोराइड**, $GeCl_2$, बनता है। यह पीला पदार्थ है। $K\ GeF_6$ के हाइड्रोजन द्वारा अपचयन से **जर्मेनस फ्लोराइड**, GeF_2, मिलता है। इसके सफेद जलग्राही मणिभ होते हैं।

टाइटेनियम, Ti

[Titanium]

सन् १७८९ में ग्रीगर (Gregor) ने इलमेनाइट (ilmenite) अयस्क से एक नयी धातु प्राप्त की। १७९७ में क्लेप्रॉथ (Klaproth) ने इसका नाम टाइटेनियम रक्खा। टाइटेनियम के अयस्क कम ही पाये जाते हैं, पर भूमंडल की मिट्टी में यह ०.६३ प्रतिशत तक सर्वत्र पाया जाता है। रूटाइल, (rutile) अयस्क में यह द्विऑक्साइड, TiO_2, के रूप में है। अन्य अयस्क इलमेनाइट, $FeTiO_3$, टाइटेनाइट (titanite), $CaO.TiO_2.SiO_2$ आदि हैं। लगभग सभी टाइटेनियम इलमेनाइट से ही निकाला जाता है। ट्रावनकोर की काली बालू में इलमेनाइट काफी है। यहाँ से अधिकांश यह बाहर भेजा जाता है। इससे टाइटेनियम द्विऑक्साइड तैयार किया जाता है जिसका व्यवहार पेंटों में होता है। सन् १९३७ में भारतवर्ष में लगभग पौने दो लाख टन इलमेनाइट का व्यापार हुआ।

इलमेनाइट या रूटाइल अयस्क को क्षारों के साथ या पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट के साथ गलाते हैं, फिर अम्ल के प्रयोग से टाइटेनिक ऐसिड या TiO_2 अवक्षिप्त कर लेते हैं। टाइटेनियम ऑक्साइड से धातु प्राप्त करना बड़ा कठिन है क्योंकि इसका द्रवणांक बहुत ऊँचा है। इसे कार्बन के साथ गरम करके धातु मिलती है। तप्त टाइटेनियम चतुःक्लोराइड पर हाइड्रोजन के प्रवाह से भी धातु मिलती है। इन सब विधियों से चूर्ण रूप में ही टाइटेनियम मिलता है, यह श्याम-धूसर रंग का है। यह चुम्बकीय भी है, यह हवा में स्थायी है, पर ६१०° पर ऑक्सीजन में जलने लगता है और TiO_2 बनता है। ८००° पर नाइट्रोजन में जल कर नाइट्राइड TiN देता है। ७००° के ऊपर यह भाप को भी विभाजित कर देता है। क्लोरीन में ३५०° पर जल कर क्लोराइड देता है, और कुछ कम तापक्रम पर ब्रोमीन और आयोडीन से भी संयुक्त हो जाता है। यह लगभग सभी प्रसिद्ध धातुओं के साथ मिश्रधातु देता है।

टाइटेनियम के यौगिक चार श्रेणियों के हैं, जिनमें इसकी संयोज्यता २, ३ और ४ है—

ऑक्साइड़	हाइड्रौक्साइड	मुख्य लवण	नाम	विशेषता
TiO	Ti $(OH)_2$	$TiCl_2$, TiS, $TiSO_4$	द्विक्लोराइड, एक-सलफाइड इत्यादि	शीघ्र उपचित होते हैं। महत्वहीन हैं।
Ti_2O_3	Ti_2O_3 (H O)x	TiCl , Ti S , Ti_2 $(SO_4)_3$	टाइटेनस क्लोराइड, सेसक्विसलफाइड आदि	शीघ्र उपचित होते हैं, और उदविच्छेदित भी।
TiO_2	$Ti(OH)_4$	TiCl , TiS	टाइटेनिक क्लोराइड, द्वि-सलफाइड	कुछ लवण संकीर्ण यौगिक बनाते हैं।
—	—	Na TiO $FeTiO_3$	टाइटेनेट	स्थायी यौगिक हैं, संकीर्ण टाइटेनेट देते हैं।

टाइटेनियम हाइड्राइड, TiH_4—हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के विद्युत् विच्छेदन द्वारा मिलता है, यदि कैथोड टाइटेनियम का हो। यह नीरंग गैस है।

टाइटेनियम एकौक्साइड, TiO—यह द्विऑक्साइड को कार्बन या जस्ता या मैगनीशियम के साथ अपचयन करने पर बनता है —$2TiO_2 + Mg = MgTiO_3 + TiO$

टाइटेनियम सेसक्विऑक्साइड, Ti_2 O —यह द्विऑक्साइड, TiO_2, को हाइड्रोजन से अपचित करने पर बनता है। इसके लाल मणिभ आकृति में हेमेटाइट, Fe_2O_3, से मिलते जुलते हैं।

टाइटेनियम द्विऑक्साइड, TiO —यह इलमेनाइट को क्लोरीन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रवाह में तपाने पर मिलता है—

$$2FeTiO \;+ 4HCl + Cl_2 = 2FeCl_3 + 2TiO_2 + 2H \;O.$$

इसका घनत्व ३·८६ से ४·२५ तक बदलता रहता है।

ऑर्थोटाइटेनिक ऐसिड, $Ti(OH)_4$ —टाइटेनेट को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर, फिर विलयन में क्षार डालने पर यह मिलता है। गरम करने पर दहकता है और TiO देता है।

मेटाटाइटेनिक ऐसिड, TiO(OH) —आर्थो-ऐसिड को गरम करने पर बनता है। नाइट्रिक ऐसिड और टाइटेनियम धातु के योग से भी मिलता है। गरम करने पर बिना दहके ही TiO देता है।

फ्लोराइड—टाइटेनियम धातु फ्लोरीन के योग से TiF_3 और TiF देती है। K_2TiF_6 के हाइड्रोजन द्वारा अपचित होने पर भी TiF बनता है। TiF_4 टाइटेनियम और शुष्क हाइड्रोजन फ्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनता है, अथवा $TiCl \;+ 4HF \rightarrow TiF_4 + HCl$ प्रतिक्रिया द्वारा भी।

क्लोराइड—$TiCl_2$, $TiCl_3$ और $TiCl_4$ ज्ञात हैं। क्लोरीन या क्लोरोफॉर्म टाइटेनियम पर प्रवाहित करने से $TiCl_4$ बनता है। यह नीरंग द्रव है (द्रवणांक–२३°, क्थनांक१३६°)। इसके अपचयन से (हाइड्रोजन द्वारा) **टाइटेनस क्लोराइड,** TiCl, बनता है, इसके बैंजनी मणिभ $TiCl_3.H_2O$ होते हैं जो पानी में घुल कर लाल बैंजनी रंग देते हैं। इसे गरम करने पर **द्विक्लोराइड,** $TiCl_2$, बनता है जो काला चूर्ण है।

सलफाइड, TiS, Ti_2S_3 और TiS_2 ज्ञात है। द्विऑक्साइड, TiO_2 और कार्बन द्विसलफाइड के योग से TiS_2 बनता है। यह ऐसिडों में कठिनता से घुलता है, पर कास्टिक पोटाश के साथ उबालने पर टाइटेनेट देता है। इस द्विसलफाइड को हाइड्रोजन में थोड़ा गरम करने पर $Ti \;S_3$ बनता है। इन दोनों सलफाइडों को हाइड्रोजन में गरम करने पर एकसलफाइड, TiS, मिलता है जो स्थायी पदार्थ है।

टाइटेनस सलफेट, $Ti_2(SO_4)_3$ —TiO_2 को सलफ्यूरिक ऐसिड की विद्यमानता में विद्युत् द्वारा अपचयन करने पर यह मिलता है। यह क्षार सलफेटों के साथ फिटकरियाँ देता है। जैसे $3Ti \;(SO \;)_3 . Rb \;SO_4 . 24H_2O$.

ज़रकोनियम, Zr

[Zirconium]

सन् १७८६ में क्लेप्रॉथ (Klaproth) ने लंका से प्राप्त ज़रकोन नामक अयस्क की परीक्षा करते समय ऐसे ऑक्साइड का पता लगाया जो ऐल्यूमिना से मिलता जुलता था। इस ऑक्साइड के नये तत्त्व का नाम ही ज़रकोनियम पड़ा। बर्ज़ीलियस ने सन् १८२४ में पोटैसियम फ्लोज़रकोनेट को पोटैसियम धातु के साथ गला कर ज़रकोनियम धातु तैयार की। बर्ज़ीलियस इसकी संयोज्यता ३ समझता था पर सन् १८५७ में डेविल (Deville) और ट्रूस्ट (Troost) ने सिद्ध किया कि इसकी संयोज्यता ४ है।

पृथ्वी की मिट्टी में ०·०२८% ज़रकोनियम है। इसका मुख्य अयस्क जरकोन, ZrSiO (ज़रकोन ऑर्थोसिलिकेट) है। इस अयस्क को पोटैसियम ऐसिड फ्लोराइड, KHF_2, के साथ गला कर K_2 ZrF_6 (पोटैसियम ज़रकोनेट) बनाते हैं, और इस प्रकार अयस्क से ज़रकोनियम पृथक् करते हैं। जैसा ऊपर कहा जा चुका है, पोटैसियम धातु के साथ इस फ्लोरज़रकोनेट को गला कर ज़ कोनियम धातु बनती है—

$$K\ ZrF_6 + 4K = 3K_2F_2 + Zr.$$

ज़रकोनियम चतुःआयोडाइड, ZrS_{I_4} को गरम करके ऐसी ज़रकोनियम धातु बनती है जिसके तार खींचे जा सकते हैं। शुद्ध ज़रकोनियम का द्रवणांक १८५७°, घनत्व ६·५२, कठोरता ६·७ और परमाणु-आयतन १३·६७ है। कमरे के तापक्रम पर हवा और पानी का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। पर गरम करने पर धातु बड़ी सक्रिय हो जाती है। इसका तार ऑक्सीजन में तेज़ी से जलता है। अमोनिया के साथ गरम किये जाने पर ज़रकोनियम नाइट्राइड देता है जो बिजली का अच्छा चालक है। १०००° के नीचे यह धातु हाइड्रोजन के साथ हाइड्राइड, ZrH_2, देती है। गरम ज़रकोनियम के साथ क्लोरीन और ब्रोमीन संयुक्त होकर ZrCl और $ZrBr_4$ देती हैं। आयोडीन का शुद्ध धातु पर असर नहीं होता, पर अशुद्ध धातु आयोडाइड देती है। ज़रकोनियम ताँबा, निकेल, ऐल्यूमीनियम आदि के साथ मिश्रधातुयें भी बनाता है।

यौगिक—यौगिकों में ज़रकोनियम की संयोज्यता ४ है, पर अपवाद ZrH_2, Zr O , Zr_2O_5 और ZrO में है। ज़रकोनेट भी प्रसिद्ध

से मूषा को पकड़ कर उल्टा करे, फिर सावधानी से जमीन पर इस तरह गिराए कि मूषा की नाल (tube) न टूटे। ऐसा करने पर वंग के समान आभा वाला सत्व नीचे गिरेगा। यह धातु जस्ता (zinc) है। खर्पर रसक का ही दूसरा नाम है।

रसों के अतिरिक्त गन्धक (sulphur), गेरू (red ochre), कसीस (green vitriol), कांक्षी (alum), ताल (orpiment), मनःशिला (realgar), अंजन्न और कामकुष्ठ ये आठ उप-रस हैं, जिनका व्यवहार पारे के रसायन में किया जाता है।

गन्धक तीन तरह का होता है— लाल (तोते की चोंच-सा), पीला और सफेद। कुछ लोग काले गन्धक का होना भी बताते हैं। गैरिक (गेरू) के दो भेद हैं—पाषाण गैरिक, स्वर्ण गैरिक। कसीस भी दो तरह का है—बालुक कासीस (हरा), पुष्पकासीस (कुछ पीला-सा)। कांक्षी, तुवरी या फिटकरी सूरत या सौराष्ट्र में प्राप्त होती थी। इसके एक दूसरे भेद को कटकी, या फुल्लिका कहते हैं, जो कुछ पीली होती है। एक फुल्ल-तुवरी होती है जो सफेद है। हरिताल या तालक (orpiment) दो तरह का होता है—पत्राख्य (पत्ते सा) और पिंडसंज्ञक (गोलीनुमा)। मनःशिला लोहे के जंग (किट्ट), गुड़, गुग्गुल और घी के साथ कोष्ठि-यंत्र में गरम करने पर सत्व देता है। अंजन कई तरह के होते हैं—सौवीरांजन या सुरमा ((galena or lead sulphide), रसांजन, स्रोतांजन, पुष्पांजन, नीलांजन। सफेद सुरमा या स्रोतांजन सम्भवतः आइसलैण्ड स्पार है। रसांजन आजकल रसौत के नाम से प्रसिद्ध है। कामकुष्ठ क्या है, यह कहना कठिन है। यह हिमालय के पाद-शिखर में पाया जाता था। यह नवजात हाथी की विष्ठा है, ऐसा कुछ का विचार था। यह तीव्र विरेचक है।

उपरसों के अतिरिक्त कुछ अन्य साधारण रसों का भी वर्णन आता है।

कम्पिल्ल (ईंट के रंग का विरेचक), गौरीपाषाण (स्फटिक, शंख और हल्दी के रंगों का), नवसार या नौसादर (sal ammoniac) जिसे चूलिका लवण भी कहते हैं, कपर्द (वराटक या कौड़ी), अग्निजार (समुद्र नक्र के जरायु से निकला अज्ञात पदार्थ), गिरि सिन्दूर (rock vermillion), हिंगुल (cinnabar) जिसे दरद भी कहते हैं, मृद्दार शृंगक (गुजरात में और आबू पर्वत पर प्राप्त), और राजावर्त्त (lapis lazuli) ये साधारण रस हैं।

हैं। ज़रकोनियम लवण जैसे $ZrCl_4$ पानी में उदविच्छेदित होकर जरकोनिल (ZrO $)^{++}$ लवण देते हैं।

ज़रकोनियम हाइड्राइड, ZrH_2 —यह सोडियम या कैलसियम के हाइड्राइडों से अधिक मिलता जुलता है, न कि कार्बन या सिलिकन के हाइड्राइडों से। यह ठोस पदार्थ है।

ज़रकोनियम ऑक्साइड, ZrO^2—ज़रकोनियम नाइट्रेट, कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड को गरम करने से मिलता है। यह अविलेय चूर्ण है। ताज़ा होने पर सभी ऐसिडों में घुलता है। पर ऊँचे तापक्रम पर गरम किये जाने पर केवल सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुलता है।

ज़रकोनियम नाइट्रेट में अमोनिया छोड़ने पर ज़रकोनियम हाइड्रौक्साइड Zr (OH) या ZrO (OH) का श्वेत अवक्षेप आता है।

ज़रकोनियम नाइट्राइड, $Zr\ N_2$ —यह नाइट्रोजन और ज़रकोनियम अथवा अमोनिया और ज़रकोनियम के संयोग से बनता है। पोटाश के साथ गलाने पर अमोनिया देता है।

ज़रकोनियम नाइट्रेट, $Zr(NO_3)_4 . 2H\ O$—ज़रकोनियम हाइड्रौक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर फासफोरस पंचौक्साइड पर सुखाने से मिलता है। यह मणिभीय स्थायी पदार्थ है। हलके विलयनों में इसका उदविच्छेदन हो जाता है।

ज़रकोनियम फ्लोराइड, ZrF_4— ज़रकोनियम ऑक्साइड, ZrO_2, को अमोनियम फ्लोराइड के साथ गरम करने पर बनता है। ज़रकोनियम क्लोराइड और हाइड्रोजन फ्लोराइड के योग से भी बनता है। अधिकतर यह द्विगुण फ्लोराइड के रूप में, जैसे $ZrOF_2.2HF.2H_2O$ पाया जाता है। इसके विलयन में पोटैसियम फ्लोराइड काफी छोड़ने पर **फ्लोज़रकोनेट**, K_2ZrF_6, का मणिभीय अवक्षेप आता है।

ज़रकोनियम क्लोराइड, $ZrCl_4$—ज़रकोनियम ऑक्साइड को ८००° तक क्लोरीन और कार्बन चतुःक्लोराइड के प्रवाह में गरम करने पर यह मिलता है। ज़रकोनियम कार्बाइड और क्लोरीन के योग से भी ३००° पर मिलता है। यह धूमवान पदार्थ है। पानी के योग से ज़रकोनियम ऑक्सिक्लोराइड, $ZrOCl_2$, देता है। यह मणिभीय श्वेत स्थायी पदार्थ है।

ज़रकोनियम आयोडाइड, ZrI_4 —ज़रकोनियम धातु को आयोडीन

के साथ शून्य नली में ४००°-५००° पर गरम करने पर मिलता है। तन्य ज़रकोनियम धातु बनाने में काम आता है।

ज़रकोनियम कार्बाइड, ZrC—ऊँचे तापक्रम पर ज़रकोनियम और कार्बन के योग से बनता है। यह धूसर रंग का अति कठोर मणिभीय पदार्थ है। पानी का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

भास्मिक ज़रकोनियम कार्बोनेट, $ZrCO_3.ZrO_2 .8H_2 O$—यह ज़रकोनियम लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट छोड़ने पर बनता है। सामान्य ज़रकोनियम कार्बोनेट नहीं बनाया गया है।

ज़रकोनियम सलफाइड, ZrS_2 —रक्ततप्त ज़रकोनिया पर कार्बन द्विसलफ़ाइड के प्रभाव से बनता है। इसके धूसर रंग के मणिभ होते हैं।

ज़रकोनियम सलफेट, $Zr(SO_4)_2$—ज़रकोनिया को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के आधिक्य के साथ गरम करने पर यह मिलता है। यह कई हाइड्रेट पानी के योग से देता है।

हैफनियम, Hf

[Hafnium]

आवर्त्त संविभाग के ७२ वें तत्त्व का स्थान बहुत दिनों से खाली था। १९०७ में उर्बां (Urbain) ने यिटरबियम नाइट्रेट के आंशिक मणिभीकरण के अनन्तर दुष्प्राप्य पार्थिव वंश के एक तत्त्व का पता लगाया जिसका नाम लुटेशियम रक्खा। इसी प्रयास में उसने ७२ वें तत्त्व का नाम सेल्टियम रक्खा। पर बाद को बोर (Bohr) के सिद्धान्त के आधार पर स्पष्ट हो गया कि ७२ वां तत्त्व दुष्प्राप्य पार्थिवों के वंश का नहीं है। यह चौथे समूह का तत्त्व है। कॉस्टर (Coster) और हेवेसी (Hevesy) ने ज़रकोनियम अयस्क का एक्स .रश्मियों से परीक्षण किया और उनमें उसे जिस तत्त्व का पता चला उसका नाम हैफनियम रक्खा गया।

प्रत्येक ज़रकोनियम अयस्क में कुछ न कुछ हैफनियम विद्यमान है। **ज़रकोन** अयस्क इसके मुख्य स्रोत हैं। **सिरटोलाइट** अयस्क में ५.५% HfO_2 है। ज़रकोनियम और हैफनियम मिलते जुलते तत्त्व हैं, अतः जिन विधियों से ज़रकोनियम प्राप्त किया जाता है, उन्हीं से हैफनियम भी। दोनों को आंशिक अवक्षेपण द्वारा पृथक् करते हैं। उदाहरणतः, दोनों के मिश्रित नाइट्रेटों को फॉसफेटों में परिणत करते हैं। हैफनियम फॉसफेट ज़रकोनियम

फॉसफेट से कुछ कम विलेय है। इस तरह दोनों पृथक् होते हैं। दोनों के क्लोराइड, RCl_4 या $2RCl_4 . PCl_5$ आंशिक स्रवण पर भी पृथक् हो जाते हैं।

H_2HfF_6 या $HfCl_4$ को सोडियम धातु के साथ गरम करने पर हैफनियम धातु मिलती है। HfO_2 को कैलसियम या मेगनीशियम के साथ गरम करके भी यह धातु तैयार की जाती है। इसका द्रवणांक २५००°K, घनत्व १३·३१, परमाणुभार १७८·६, और परमाणु आयतन १३·४२ है। हैफनियम चमकदार धातु है, और धातु के सभी गुण इसमें हैं। यह ज़रकोनियम से अधिक भास्मिक है, पर थोरियम से कम।

यौगिक—इसके यौगिक ज़रकोनियम के यौगिकों से मिलते जुलते हैं। सभी यौगिकों में इसकी संयोज्यता ४ है। हैफनियम नाइट्रेट या हाइड्रोक्साइड को गरम करके हैफनियम **ऑक्साइड**, HfO_2, बनता है। हैफनियम लवण के विलयन में अमोनिया या कास्टिक सोडा का विलयन डालने पर हैफनियम **हाइड्रोक्साइड**, $Hf(OH)_4$, का अवक्षेप आता है। यह श्लिष (लुआबदार) है। हैफनियम ऑक्साइड को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड मे घोलने पर हैफनियम **सलफेट**, $Hf(SO)$, बनता है। यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के विलयन में हैफनियम ऑक्साइड, HfO_2, घोला जाय तो हैफनियम **फ्लोराइड**, $H HfOF_4 . 2H_2O$, बनता है। इसके विलयन में पोटैसियम या अमोनियम फ्लोराइड डालने पर द्विगुण फ्लोराइड, K_3HfF_7, और $(NH_4)_2 HfF_6$ बनते हैं। यह फ्लोराइड ज़रकोनियम के लवणों से मिलते जुलते हैं।

हैफनियम ऑक्साइड और कार्बन के मिश्रण पर क्लोरीन या सलफर एक-क्लोराइड प्रवाहित करने पर हैफनियम **क्लोराइड**, $HfCl_4$, बनता है। इसका पानी के संपर्क से उदविच्छेदन होने पर ऑक्सिक्लोराइड, $HfOCl_2 . 8H_2O$, बनता है। इसी प्रकार हैफनियम ऑक्साइड, कार्बन और ब्रोमीन के योग से हैफनियम **ब्रोमाइड**, $HfBr_4$, बनता है। यह सफेद पदार्थ है। विद्युत् भट्टी में हैफनियम ऑक्साइड और कार्बन को गरम करने पर हैफनियम **कार्बाइड**, HfC, बनता है। हैफनियम लवण के अम्लीय विलयन में फॉसफोरिक ऐसिड डालने पर हैफनियम फॉसफेट, $Hf(HPO)_2$ या $HfO_2(P_2O_5) . 2H_2O$, का अवक्षेप आता है।

थोरियम, Th

सन् १८१७ में बर्ज़ीलियस ने गेडोलिनाइट अयस्क में एक पार्थिव पदार्थ की कल्पना की जिसका नाम उसने थोरिया रक्खा। सन् १८५१ में बर्गमेन (Bergmann) ने एक नये तत्त्व का नाम डोनेरियम रक्खा, और सन् १८६२ में बार (Bahr) ने एक तत्त्व का नाम वेसियम रक्खा। ये दोनों तत्त्व वही हैं जिन्हें हम थोरियम कहते हैं।

थोरियम का मुख्य अयस्क **थोराइट** (thorite), $ThSiO_4$, है, इसमें ६०% ThO_2 है। थोरियम ट्रावनकोर के **मोनेज़ाइट** (monazite), बालू में भी पाया जाता है। एक और अयस्क **थोरियेनाइट** (thorianite), है जिसमें ८०% थोरिया है। इन अयस्कों को हाइड्रोक्लोरिक या सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलते हैं, और हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा अन्य धातुयें पृथक् अवक्षिप्त कर देते हैं। और फिर कार्बोनेट, सलफेट या ऑक्ज़ेलेट विधियों से दुष्प्राप्य पार्थिव अलग करते हैं। विलयन में सोडियम फ़्लोसिलिकेट डाल कर थोरियम फ्लोसिलिकेट पृथक् किया जा सकता है। थोरियम कार्बोनेट दुष्प्राप्य पार्थिव तत्वों के कार्बोनेट की अपेक्षा अधिक विलेय है। थोरियम ऑक्ज़ेलेट अमोनियम ऑक्ज़ेलेट के साथ द्विगुण लवण बनाता है जो विलेय है, पर पार्थिवों के ये लवण अविलेय हैं, इस प्रकार के अन्तर के आधार पर थोरियम लवण दुष्प्राप्य पार्थिवों के लवणों से पृथक् किये जा सकते हैं।

निर्जल थोरियम क्लोराइड को बन्द नली में सोडियम के साथ गरम करने पर थोरियम धातु मिलती है। अन्य विधियों से शुद्ध धातु तैयार करना कठिन हो जाता है। ताजी शुद्ध थोरियम धातु सफेद होती है, पर हवा में यह धूसर रंग की हो जाती है। थोरियम चूर्ण का घनत्व ११ है। इसका द्रवणांक संभवतः १४५०° है। आपेक्षिक ताप ०.०२७८ है। यह मृदु धातु है।

हवा में गरम करने पर थोरियम जल उठता है। यह क्लोरीन, ब्रोमीन, आयोडीन और गन्धक में ४५०° के निकट जलता है। ६५०° के निकट यह नाइट्रोजन या हाइड्रोजन से संयुक्त होता है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में थोरियम धातु आसानी से घुल जाती है। पर हलके अम्लों में यह बहुत धीरे घुलती है, क्षारों का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। यह ऐल्यूमीनियम, ताँबा, निकेल आदि धातुओं के साथ मिश्रधातु बनाती है।

यौगिकों में थोरियम ज़रकोनियम के समान ४ संयोज्यता का है। बेरियम थोरेट, $BaThO_3$, यौगिक में यह अम्लीय है, पर अन्य यौगिकों में भस्मीय। इसके लवण उदविच्छेदित होकर अम्लीय विलयन देते हैं।

थोरियम के दो **ऑक्साइड** हैं, ThO_2 और Th_2O_7। इनमें द्विऑक्साइड ही मुख्य है। यह थोरियम नाइट्रेट, कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड को गरम करने पर बनता है। यह श्वेत चूर्ण है। थोरियम लवण के विलयन में अमोनिया और हाइड्रोजन परौक्साइड डालने पर थोरियम **परौक्साइड**, $Th_2 O_7$, बनता है। यह अस्थायी है और ऑक्सीजन देकर **त्रिऑक्साइड**, ThO_3, देता है जो स्थायी ऑक्साइड है। थोरियम लवण के विलयन में अमोनिया छोड़ने पर **थोरियम हाइड्रौक्साइड**, $Th (OH)_4$, का श्लिष या लुआबदार अवक्षेप आता है।

थोरियम और नाइट्रोजन के योग से **थोरियम नाइट्राइड**, Th_3N_4, बनता है। यह थोरियम कार्बाइड और अमोनिया को साथ साथ गरम करने पर भी बनता है। यह श्याम-रक्त चूर्ण है, और गरम पानी के योग से अमोनिया और थोरिया देता है।

थोरियम ऑक्साइड या कार्बोनेट को हलके नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर **थोरियम नाइट्रेट** के मणिभ, $Th (NO_3)_4 . 12H_2 O$, मिलते हैं। यह पिरिडिन, क्विनोलिन आदि यौगिकों के साथ संयुक्त यौगिक बनाता है।

थोरियम लवणों के विलयन में सोडियम या पौटैसियम फॉसफेट का विलयन डालने पर कई प्रकार के **थोरियम फॉसफेट**, जैसे $Th_3 (PO\ )_4 . 4H_2 O$, $Th.P_2 O_7.2H_2 O$, आदि बनते हैं।

३५०° पर थोरियम क्लोराइड या ब्रोमाइड के ऊपर हाइड्रोजन फ्लोराइड वाष्पें प्रवाहित करने पर निर्जल थोरियम फ्लोराइड, ThF_4, बनता है जो श्वेत चूर्ण है। यह हाइड्रोजन फ्लोराइड के आधिक्य में विलेय नहीं हैं। यह पोटैसियम फ्लोराइड के साथ द्विगुण लवण जैसे $K_2 ThF_6.4H_2 O$, बनाता है।

थोरियम ऑक्साइड को क्लोरीन या गन्धक एक-क्लोराइड के प्रवाह में गरम करने पर **थोरियम क्लोराइड**, $ThCl_4$, बनता है। थोरियम कार्बाइड और थोरियम के मिश्रण को क्लोरीन के प्रवाह में गरम करने पर भी बनता है। क्लोराइड के नीरंग मणिभ ७२०° पर ऊर्ध्वपतित होते हैं। इसके कई हाइड्रेट जैसे $ThCl\ . 8H\ O$, या $ThCl_4 . 2H_2\ O$ पाये

गये हैं। निर्जल क्लोराइड अमोनिया के साथ योगजात यौगिक भी बनाता है।

थोरिया और कार्बन को बिजली की भट्टी में गरम करने पर **थोरियम कार्बाइड**, ThC_2, बनता है। थोरियम कार्बोनेट सोडियम कार्बोनेट के साथ द्विगुण कार्बोनेट, $3Na_2CO_3 . Th(CO_3)_2 . 12H_2O$, बनाता है।

थोरियम क्लोराड और सोडियम क्लोराइड के गरम मिश्रण पर हाइड्रोजन सलफाइड का योग करने पर थोरियम सलफाइड, ThS_2, बनता है। इसके मणिभ भूरे होते हैं। थोरियम के ऐसिड सलफेट, $Th(SO_4)_2 . H_2SO_4$ और भास्मिक सलफेट, $ThO_2 . SO_3$, पाये गये हैं, और थोरियम सलफेट, $Th(SO_4)_2$, भी पाया गया है।

प्रश्न

१. सिलिकन यौगिकों का विवरण दो। सिलिका से ये यौगिक कैसे बनाओगे? सिलिकन के कुछ यौगिकों की कार्बन यौगिकों से तुलना करो।
(आगरा, १९४४)

२. बोरन और सिलिकन की समानतायें और भिन्नतायें बताओ।
(नागपुर, १९४२)

३. बोरन और सिलिकन तत्त्वावस्था में कैसे प्राप्त करोगे? इनके भौतिक और रासायनिक गुण बताओ। (नागपुर, १९४५)

४. कार्बन के गुणों की सिलिकन के गुणों से तुलना करो। सिलिसिक ऐसिड, कार्बोरंडम, सिलिकन चतुःक्लोराइड, और हाइड्रोफ्लो-सिलिसिक ऐसिड कैसे बनाओगे? (पंजाब, १९४३)

५. वंग (टिन) प्राप्त करने का मुख्य अयस्क क्या है? इससे वंग कैसे निकालते हैं? वंग पर (क) HCl, (ख) HNO_3, (ग) H_2SO_4 और (घ) पानी का क्या प्रभाव पड़ता है? (पंजाब १९२२)

६. स्टैनस क्लोराइड कैसे बनाओगे? इससे होने वाली अपचयन प्रतिक्रियाओं का उल्लेख करो।

७. अयस्क से वंग धातु कैसे बनाते हैं ? स्टैनिक और स्टैनस हाइड्रौक्साइड एवं क्लोराइड कैसे बनाओगे ? (दिल्ली, १६३२)

८. सीसा का धातुकर्म लिखो। साधारण सीसे में अपद्रव्य (impurity) क्या होते हैं ? इन्हें कैसे दूर करोगे ? सीसे की संचायक बैटरी में कौन सी रासायनिक प्रतिक्रियायें होती हैं ? (पंजाब, १९४४)

६. सफेदा (व्हाइट लेड) कैसे तैयार करोगे ? लेड ऐसीटेट कैसे व्यापारी मात्रा में तैयार करते हैं ?

१०. सीसे और कैलसियम के हाइड्राइड कैसे बनाते हैं ? इनकी आर्सेनिक, एंटीमनी, नाइट्रोजन आदि अधातुओं के हाइड्राइडों से तुलना करो।

(नागपुर, १६४४)

अध्याय १६

पंचम समूह के तत्त्व (१)--नाइट्रोजन

आवर्त्त संविभाग के पंचम समूह में मुख्यतः ८ तत्त्व हैं, जिनमें से ३ तत्त्व वैनेडियम, नायोबियम (कोलम्बियम) और टैंटेलम तो उपसमूह-क के हैं, ३ तत्त्व आर्सेनिक, एण्टीमनी और बिसमथ उपसमूह-ख के हैं, प्रथम दो तत्त्व नाइट्रोजन और फॉसफोरस हैं। शाखा का आरम्भ फॉसफोरस से होता है—

N—P /	V ——	Nb ——	Ta	क-उपसमूह
N—P \	—— As ——	Sb ——	Bi.	ख-उपसमूह

वैनेडियम, नायोबियम और टैंटेलम का विस्तृत विवरण इस पुस्तक में नहीं दिया जायगा। ये तत्त्व कम पाये जाते हैं, और इनका उपयोग भी कम है। ख-उपसमूह के तीनों तत्त्व आर्सेनिक, एण्टीमनी और बिसमथ हमारे परिचित तत्त्व हैं।

इस पंचम समूह का पहला तत्त्व नाइट्रोजन साधारण तापक्रम पर गैस है। चौथे समूह के कार्बन के अनन्तर पाँचवें, छठे और सातवें समूह के तीनों तत्त्व नाइट्रोजन, ऑक्सीजन और फ्लोरीन गैस हैं। यह आश्चर्य की बात है कि वायुमंडल में नाइट्रोजन और ऑक्सीजन साथ-साथ हैं, और आवर्त्त-संविभाग में ये दोनों भी पास पास पाँचवें और छठे समूह में हैं। फॉसफोरस नरम ठोस पदार्थ है, और बहुत शीघ्र वाष्पीभूत हो सकता है। इसकी स्थिति पाँचवें समूह में ठीक वैसी ही है जैसी छठे समूह में गन्धक की। आर्सेनिक भी अधातु है, पर एण्टीमनी में उपधातुता आरंभ होती है, और बिसमथ को हम धातु मान सकते हैं। उपसमूह-क के तत्त्व वैनेडियम, टैंटेलम आदि में भी अधातुता स्पष्ट है, फिर भी कुछ यौगिक इनकी धातुता की ओर भी संकेत करते हैं।

तत्त्वों के भौतिक गुण—निम्न सारणी में हम इस समूह के तत्त्वों के भौतिक गुण देते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
७	नाइट्रोजन	N	१४·००८	०·००१२५, १·०२७(ठोस)	–२१०°	१६५·८°	—
१५	फॉसफोरस	P	३१·०२७	१·८३(पीला), २.२ (लाल)	४४·१	२८०·५	०·२०२
३३	आर्सेनिक	As	७४·९१	५·७२(काला) २·०(पीला)	८१४·५	६१५° ऊर्ध्वपातन	०·०८३
५१	एण्टीमनी	Sb	१२१·७७	६·६८४	६३०°	१४४०°	०·०५०८
८३	बिसमथ	Bi	२०६·००	९·७८	२७१	१४२०–१५६०°	०·०३०४
२३	वैनेडियम	V	५१·०	५·५	१६२०°	—	०·११५
४१	नायोबियम (कोलम्बियम)	Nb (Cb)	९२·९	८·४	१९५०°	३३००°	—
७३	टैण्टेलम	Ta	१८०·९	१६·६	२९९६°	५३००°	०·०३३३

इस सारणी को देखने से स्पष्ट हो जायगा कि नाइट्रोजन, और फॉसफोरस, एवं आर्सेनिक में अधातुता है। इनके घनत्व कम हैं, और आपेक्षिक ताप भी अधिक है, पर एण्टीमनी और बिसमथ में धातु के लक्षण स्पष्ट हैं। इनके आपेक्षिक ताप कम हैं। इस सारणी की दूसरी उल्लेखनीय बात यह है कि द्रवणांक और क्वथनांक आर्सेनिक तक तो बढ़ते हैं, पर फिर क्रमशः कम हो जाते हैं। बिसमथ एण्टीमनी की अपेक्षा कम तापक्रम पर ही गलता है।

क–उपसमूह में परमाणुभार ज्यों ज्यों बढ़ता है, द्रवणांक और क्वथनांक भी क्रमशः बढ़ते जाते हैं, पर आपेक्षिक ताप कम होता जाता है।

रासायनिक गुण—पाँचवें समूह के इन तत्त्वों की क्रियाशीलता निम्न बातों से स्पष्ट हो जायगी—

(१) नाइट्रोजन निष्क्रिय गैस है, और शीघ्र ही अन्य तत्त्वों से योग में नहीं आता है। यह मुक्त अवस्था में पाया जाता है। पर फॉसफोरस मुक्त अवस्था में नहीं मिल सकता। यह इतना क्रियाशील है, कि इसे पानी में रखना पड़ता है। नाइट्रोजन तो ऑक्सीजन के साथ हवा में अनन्त काल तक बिना संयुक्त हुये रह जाता है, पर फॉसफोरस हवा में जल उठता है। आर्सेनिक,

एंटीमनी और बिसमथ फॉसफोरस के समान क्रियाशील नहीं है, फिर भी ये अन्य तत्त्वों के साथ संयुक्त हो सकते हैं। प्रकृति में मुक्तावस्था में नहीं मिलते।

(२) नाइट्रोजन धातुओं के साथ नाइट्राइड बनाता है, सिलिकन और कार्बन के साथ भी नाइट्राइड और सायनोजन देता है। फॉसफोरस फॉसफाइड बनाते हैं। पर नाइट्राइड फॉसफॉइडों की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं। आर्सेनाइड और भी कम स्थायी हैं। एएटीमनी और बिसमथ तो धातुओं के साथ मिश्रधातु देते हैं।

(३) हाइड्रोजन के योग से नाइट्रोजन स्थायी अमोनिया, NH_3, देता है। फॉसफीन, PH_3, और आर्सीन, AsH_3, इसकी अपेक्षा कम स्थायी हैं, पर स्टिबीन, SbH_3, और भी कम। बिसमथ हाइड्राइड का अस्तित्व संदिग्ध है। नाइट्रोजन और फॉसफोरस के और भी कई हाइड्राइड बनते हैं जैसे N_2H_4, P_2H_4 आदि।

अमोनिया पानी के साथ अमोनियम हाइड्रौक्साइड, NH_4OH, नामक क्षार देती है। इसके यौगिक अमोनियम यौगिक कहलाते हैं जैसे NH_4Cl, पर फॉसफीन अति निर्बल क्षार, PH_4OH, देता है जिसके कुछ फॉसफोनियम यौगिक भी प्रसिद्ध हैं। पर दूसरे तत्त्वों के हाइड्राइड, AsH_3 और SbH , अम्लों से संयुक्त होकर आर्सोनियम आदि यौगिक नहीं देते।

(४) क्लोरीन के योग से नाइट्रोजन और फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और फॉसफोरस पंच-क्लोराइड भी [NCl_3, PCl_3, NCl_5 (?), PCl_5] देते हैं। इन के ऑक्सिक्लोराइड, $NOCl$, $POCl$, $NOCl_3$, $POCl_3$, भी ज्ञात हैं। आर्सेनिक का क्लोराइड भी ज्ञात है पर यह कम क्रियाशील है। इसका पंचक्लोराइड नहीं बनता (AsF_5 अवश्य बना है), एएटीमनी के त्रि–और पंचक्लोराइड दोनों ज्ञात हैं। उदविच्छेदित होने पर ऑक्सिक्लोराइड, $SbOCl$, भी देते हैं। बिसमथ के त्रिक्लोराइड, $BiCl_3$ और ऑक्सिक्लोराइड, $BiOCl$, प्रसिद्ध हैं।

$$NCl_3 + 3HOH = NH_3 + HOCl$$

$$\left.\begin{array}{l} PCl_3 + HOH = POCl\ (?) + 2HCl \\ POCl + 2HOH = H_3PO_3 + HCl \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} PCl_5 + HOH = POCl_3 + 2HCl \\ POCl_3 + 3HOH = H_3PO\ \ + 3HCl \end{array}\right\}$$

$$AsCl_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3HCl$$

$$SbCl_3 + HOH = SbOCl + 2HCl$$

$$BiCl_3 + HOH = BiOCl + 2HCl$$

नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड के उदविच्छेदन से अमोनिया मिलती है, पर अन्यों के उदविच्छेदन से फॉसफोरस ऐसिड और आर्सीनियस ऐसिड मिलते हैं। एंटीमनी और बिसमथ के सफेद ऑक्सिक्लोराइड अवक्षिप्त हो जाते हैं।

(५) नाइट्रोजन का एक सलफाइड, N_4S_4, ज्ञात है, पर यह प्रसिद्ध नहीं है। फॉसफोरस के कई सलफाइड, P_2S_5, P_4S_7 और P_4S_3, ज्ञात हैं, जिनमें पंच सलफाइड P_2S_5, अधिक प्रसिद्ध है। आर्सेनिक के भी तीन सलफाइड, As_2S_2 (रिअल्गर), As_2S_3 (ऑर्पिमेंट) और As_2S_5 प्रसिद्ध हैं। ये प्रकृति में भी पाये जाते हैं और लवणों के विलयनों में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके भी बनाये जा सकते हैं। एण्टीमनी के दो सलफाइड Sb_2S_3 और Sb_2S_5, भी आर्सेनिक के सलफाइडों के साथ अवक्षिप्त होते हैं। बिसमथ का एक ही सलफाइड, Bi_2S_3, प्रसिद्ध है जो काले रंग का है, और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बनाया जा सकता है।

(६) नाइट्रोजन से नाइट्रेट, फॉसफोरस से फॉसफेट, आर्सेनिक से आर्सेनेट और एण्टीमनी से कुछ एण्टीमनेट प्रसिद्ध हैं। बिसमथ से इस प्रकार बिसमुथेट बहुत ही कम बनते हैं। बिसमथ के लवण—कार्बोनेट, सलफेट, नाइट्रेट आदि प्रसिद्ध हैं, पर अन्य तत्त्वों के ऐसे लवण नहीं बनते।

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु उपक्रम—हम यहाँ पाँचवें समूह के तत्त्वों का ऋणाणु उपक्रम देते हैं। क—उप समूह के तत्त्वों का अलग दिया जायगा और शेष का एक साथ।

N—नाइट्रोजन (७)—$1s^2.\ 2s^2.\ 2p^3.$

P—फॉसफोरस (१५)—$1s^2.\ 2s^2.\ 2p^6.\ 3s^2.\ 3p^3.$

As—आर्सेनिक (३३)—$1s^2.\ 2s^2.\ 2p^6.\ 3s^2.\ 3p^6.\ 3d^{10}.\ 4s^2.\ 4p^3$

Sb—एण्टीमनी (५१)—$1s^2.\ 2s^2.\ 2p^6.\ 3s^2.\ 3p^6.\ 3d^{10}.\ 4s^2.$
$4p^6.\ 4d^{10}.\ 5s^2.\ 5p^3.$

Bi—बिसमथ (८३)—$1s^2.\ 2s^2.\ 2p^6.\ 3s^2.\ 3p^6.\ 3d^{10}.\ 4s^2.$
$4p^6.\ 4d^{10}.\ 4f^{14}.\ 5s^2.\ 5p^6.\ 5d^{10}.$
$6s^2.\ 6p^3.$

इस उपक्रम से यह स्पष्ट है, कि इन सब तत्त्वों के बाह्यतम कक्ष में s^2p^3 ऋणाणु हैं। इसलिए इनकी संयोज्यता अधिक से अधिक ५ है। कभी कभी संयोज्यता केवल p^3 ऋणाणुओं के कारण होती है, अतः संयोज्यता ३ हो जाती है। नाइट्रोजन में बाह्यतम कक्ष के पहले का कक्ष

($१s^२$) पूर्णतः संतृप्त है, और फॉसफोरस में भी ऐसा ही है ($२s^२$. $२p^६$), आर्सेनिक में भी ($३s^२$. $३p^६$. $३d^{१०}$) संतृप्त है। पर एण्टीमनी और बिसमथ में बाह्यतम कक्ष से पहले के कक्ष ($४s^२$. $४p^६$. $४d^{१०}$ एण्टीमनी में, और $५s^२$. $५p^६$. $५d^{१०}$. बिसमथ में) संतृप्त नहीं हैं। इनमें अभी और ऋणाणु आ सकते हैं। इसी कारण एण्टीमनी और बिसमथ के गुण फॉसफोरस और आर्सेनिक से भिन्न हैं।

क—उपसमूह के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम निम्न प्रकार है—

V—वेनेडियम (२३)—$१s^२$. $२s^२$. $२p^६$. $३s^२$. $३p^६$. $३d^३$. $४s^२$.

Nb—नायोबियम (४१)—$१s^२$. $२s^२$. $२p^६$. $३s^२$. $३p^६$. $३d^{१०}$. $४s^२$. $४p^६$. $४d^४$. $५s^१$.

Ta—टैण्टेलम (७३)—$१s^२$. $२s^२$. $२p^६$. $३s^२$. $३p^६$. $३d^{१०}$. $४s^२$. $४p^६$. $४d^{१०}$. $४f^{१४}$. $५s^२$. $५p^६$. $५d^३$. $६s^२$.

वैनेडियम और टैण्टेलम के बाह्यतम कक्ष पर २ ऋणाणु $s^२$ स्थिति के हैं। इसी कक्ष के पूर्व वाली कक्षा पर $s^२p^६$ $d^३$ स्थिति है जिसमें उपकक्ष d भी संतृप्त नहीं है। इस दृष्टि से ये तत्त्व ख समूह के तत्त्वों से भिन्न हैं। नायोबियम में थोड़ी सी भिन्नता है।

नाइट्रोजन, N

[Nitrogen]

नाइट्रोजन हवा में बहुत पाया जाता है। हवा का आयतन की दृष्टि से ७८·०६ प्रतिशत और भार की दृष्टि से ७५·५ प्रतिशत भाग नाइट्रोजन है। सन् १७७२ में रथरफॉर्ड (D. Rutherford) ने हवा से ऑक्सीजन अलग कर के नाइट्रोजन पाया था। उसने हवा में फॉसफोरस या कोयला जला कर ऑक्सीजन अलग किया। जलने पर जो गैसें बनीं उन्हें क्षारों के विलयनों में घोला गया। लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने यह बताया कि यह नाइट्रोजन एक तत्त्व है। वस्तुतः इस तत्त्व का नाम उसने अज़ोट (azote) रक्खा था जिसका अर्थ निर्जीवन है (अ = नहीं, ज़ोइ = जीवन)। सन् १८२३ में चैपटल (Chaptal) ने इसका नाम नाइट्रोजन दिया।

नाइट्रोजन के प्रकृति में अनेक यौगिक प्रसिद्ध हैं, जैसे नाइट्रेट (शोरा), अमोनियम यौगिक, प्रोटीन पदार्थ (वनस्पति और जन्तु जगत् में) । वनस्प-

तियाँ हवा के नाइट्रोजन को सीधा नहीं ले सकती हैं। हम लोग भी हवा से सीधा नाइट्रोजन नहीं ले सकते। साँस से जो नाइट्रोजन शरीर में जाता है, वह वैसे का वैसा ही बाहर निकल आता है। हमें नाइट्रोजन वनस्पतियों से प्राप्त होता है, और वनस्पतियों को भूमि से। भूमि में नाइट्रिकारक (nitrifying) जीवाणु होते हैं। ये अमोनियम यौगिकों को जो खाद या कार्बनिक पदार्थों के सड़ने पर बनते हैं, नाइट्रेटों में परिणत करते रहते हैं। साथ ही साथ भूमि में कुछ **वि-नाइट्रिकारक** (denitrifying) जीवाणु भी होते हैं। ये नाइट्रोजनिक यौगिकों को विभाजित करते रहते हैं, और इनके विभाजन पर जो नाइट्रोजन बनता है, वह वायुमंडल में फिर चला जाता है। इन वि-नाइट्रिकारक जीवाणुओं के कारण भूमि के नाइट्रोजन यौगिक सदा कम होते रहते हैं। इसीलिये यह आवश्यकता पड़ती है कि बाहर से ज़मीन को खाद दी जाय, अर्थात् इस प्रकार कम हुए नाइट्रोजन की पूर्त्ति की जाय।

नाइट्रोजन की पूर्त्ति के दो उपाय हैं। (१) बरसात में जब बिजली कड़कती है, तो ऊपर की हवा का कुछ नाइट्रोजन वहीं के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर नाइट्रिक ऑक्साइड, NO, बनाता है, और अन्य भी ऑक्साइड बनते हैं।

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

ये पानी में घुल कर जमीन पर आ जाते हैं। ज़मीन के क्षारों से मिल कर ये नाइट्रेट बनाते हैं। इन नाइट्रेटों का उपयोग पौधे करते हैं।

(२) कुछ पौधे (लेगुमिनस) ऐसे भी हैं जिनकी जड़ों की गाँठों में कुछ जीवाणु ऐसे होते हैं, जो हवा से नाइट्रोजन सीधा ले सकते हैं। ये नाइट्रोजन को लेकर प्रोटीन में परिणत करते हैं, जो पौधों के काम आता है।

बहुत सा मूल्यवान नाइट्रोजन मल-मूत्र के रूप में नदी-नालों में बह कर अन्त में समुद्र में पहुँच जाता है। इस प्रकार हमारी ज़मीन हमेशा कमज़ोर होती रहती है। अतः इस बात की आवश्यकता पड़ती है, कि हम खेतों को बाहर से खाद देते रहें जिससे नाइट्रोजन के अभाव की पूर्ति होती रहे। यह खाद प्राकृतिक और कृत्रिम दो प्रकार की होती है। प्राकृतिक खाद तो गोबर, पत्ती, खून, कूड़ा-कचड़ा आदि से तैयार होती है। कृत्रिम खाद में रसायनशाला में तैयार यौगिकों का प्रयोग किया जाता है। इनमें शोरा (NaNO और KNO_3), अमोनियम लवण, सायनेमाइड आदि उल्लेखनीय हैं।

नाइट्रोजन चक्र

चित्र ८९—वायु से नाइट्रोजन

नाइट्रोजन बनाने की विधियाँ—(१) हवामें नाइट्रोजन के साथ ऑक्सीजन (२३·२१° भार से), और १·३% आर्गन है। थोड़ा सा कार्बन द्विऑक्साइड भी रहता है। यदि पायरोगैलोल और क्षार के विलयन में होकर हवा प्रवाहित करें, तो ऑक्सीजन और कार्बन द्विऑक्साइड विलयन में घुल जायंगे और नाइट्रोजन बच रहेगा। इसमें १·३ % के लगभग आर्गन भी रहेगा।

(२) हवा से नाइट्रोजन प्राप्त करने की दूसरी विधि यह है—पहले कास्टिक पोटाश के विलयन में इसे बुदबुदा कर इसका कार्बन द्विऑक्साइड अलग कर लो और फिर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में बुदबुदा कर पानी अलग कर लो। अब इसे रक्ततप्त ताँबे या लोहे के चूर्ण पर प्रवाहित करो। ऐसा करने पर ऑक्सीजन ताँबे या लोहे से संयुक्त

होकर क्यूप्रिक या फेरिक ऑक्साइड बनावेगा, शुद्ध नाइट्रोजन बचा रहेगा (आर्गन इसमें भी रहता है)।

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$
$$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3.$$

(३) हवा और हाइड्रोजन के मिश्रण में आग लगा दी जाय, तो हवा का ऑक्सीजन हाइड्रोजन से संयुक्त होकर पानी बनावेगा। नाइट्रोजन शेष रह जायगा।

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

(४) बन्द बर्त्तन में यदि फॉसफोरस जलाया जाय तो यह ऑक्सीजन से संयुक्त होकर फॉसफोरस पंचौक्साइड देगा। इसका धूम पानी में बहुत विलेय है, अतः फॉसफोरिक ऐसिड के रूप में इसे घोल लेने पर हवा का नाइट्रोजन शेष रह जावेगा।

(५) यदि सम्पूर्ण हवा को द्रवीभूत किया जाय और फिर द्रव हवा का आंशिक वाष्पीकरण करें, तो ऑक्सीजन और नाइट्रोजन अलग अलग तापक्रमों पर उड़ेंगे, द्रव नाइट्रोजन का क्वथनांक—१९५° है, और द्रव ऑक्सीजन का—१८२·५°। इस विधि से ९९·५ प्रतिशत शुद्ध नाइट्रोजन प्राप्त किया जा सकता है।

रासायनिक विधियाँ—(१) अमोनिया या अमोनियम यौगिकों के उपचयन से नाइट्रोजन प्राप्त होता है। सबसे सरल विधि तो अमोनियम क्लोराइड और सोडियम नाइट्राइट के मिश्रण को गरम करने की है। विनिमय से जो अमोनियम नाइट्राइट बनता है, वह गरम करने पर विभाजित हो जाता है—

$$NH_4Cl + NaNO_2 \rightleftharpoons NH_4NO_2 + NaCl$$
$$NH_4NO_2 = N_2 \uparrow + 2H_2O$$

(२) अमोनियम द्विक्रोमेट को गरम करने पर ज़ोरों से प्रतिक्रिया होती है और नाइट्रोजन निकलता है—

$$(NH_4)_2 Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2 \uparrow$$

(३) यदि क्लोरीन गैस सान्द्र अमोनिया के विलयन में होकर प्रवाहित की जाय तो नाइट्रोजन बनता है—

$$8NH_3 + 3Cl_2 = 6NH_4Cl + N_2 \uparrow$$

यह आवश्यक है कि अमोनिया आधिक्य में हो, नहीं तो नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड, NCl_3, बन जावेगा।

(४) ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण) भी अमोनिया का शीघ्र उपचयन करता है। गरम करने पर नाइट्रोजन निकलता है।

$$3CaOCl_2 + 2NH_3 = N_2 \uparrow + 3H^2O + 3CaCl_2$$

(५) शुद्ध नाइट्रोजन नाइट्रिक ऑक्साइड और अमोनिया के योग से बनता है। ताँबे और नाइट्रिक ऐसिड को गरम करके जो नाइट्रिक ऑक्साइड बना, उसे अमोनिया के विलयन में प्रवाहित करना चाहिये—

$$6NO + 4NH_3 = 6H_2O + 5N_2 \uparrow$$

इस प्रकार बनी गैस को क्रमशः हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में, गलाये हुये पोटाश में, सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में और अन्त में रक्ततप्त ताँबे की जाली पर प्रवाहित करके शुद्ध कर लिया जाता है।

(६) सोडियम ऐज़ाइड को गरम करके भी अतिशुद्ध नाइट्रोजन बनता है—

$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2 \uparrow$$

नाइट्रोजन के गुण—यह नीरंग, निःस्वाद और निर्गन्ध गैस है। यह न तो श्वास में सहायक है, और न वस्तुओं के जलने में, पर यह विषैली नहीं है। यह चूने के पानी को भी धुंधला नहीं करती, यह पानी में बहुत ही कम विलेय है, और लिटमस पर इसका प्रभाव नहीं होता। इसका चरम तापक्रम (critical temp.)—१४७·१३°, और चरम दाब ३३·४६ वायु मंडल है। द्रव नाइट्रोजन नीरंग होता है, क्वथनांक—१९५·८१°, घनत्व ०·८०४२। इसे वेगपूर्वक उड़ा देने पर ठोस नाइट्रोजन मिलता है जो बर्फ का सा होता है। इसका द्रवणांक—२१२·५°। ८६ mm दाब है। शुद्ध नाइट्रोजन गैस का घनत्व १·२५०७ ग्राम प्रति लीटर है। वायुमंडल से प्राप्त नाइट्रोजन ०·४८ प्रतिशत अधिक भारी है क्योंकि इसमें आर्गन आदि अन्य गैसें भी हैं।

नाइट्रोजन निष्क्रिय गैस है, पर फिर भी यह ऑक्सीजन, हाइड्रोजन, बोरन, सिलिकन, टंगस्टन, टाइटेनियम, मेंगनीज़, वेनेडियम, कैलसियम,

बेरियम, मेगनीशियम और लीथियम से संयुक्त हो जाता है। यह क्षार या बेराइटा की उपस्थिति में कार्बन से संयुक्त होकर सायनाइड, जैसे $NaCN$, बनाता है। नाइट्रोजन और धातुओं के योग से जो यौगिक बनते हैं उन्हें **नाइट्राइड** कहते हैं।—AlN, Mg_3N_2, Ca_3N_2, Li_3N। इन यौगिकों में नाइट्रोजन की संयोज्यता + ३ है—

$$Mg\begin{cases} N = Mg \\ N = Mg \end{cases} \qquad N\begin{cases} Li \\ Li \\ Li \end{cases} \qquad Al \equiv N$$

इसमें से कुछ नाइट्राइड तो धातु को नाइट्रोजन में गरम करने पर ही बनते हैं, जैसे नाइट्रोजन में मेगनीशियम जला कर, पर कुछ अन्य विधियों से बनाये जाते हैं।

रक्ततप्त कैलसियम कार्बाइड और नाइट्रोजन के योग से कैलसियम सायनेमाइड, $CaCN_2$, बनता है—

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

सक्रिय नाइट्रोजन (Active Nitrogen)—अनेक अन्वेषकों ने इस बात का निरीक्षण किया था कि यदि कम दाब पर के नाइट्रोजन में आवेश बेठन (induction coil) से विसर्ग (discharge) प्रवाहित किया जाय तो कभी कभी एक चमकदार पीली आभा दिखायी देती है। विसर्ग बन्द कर देने पर भी यह आभा कुछ देर तक बनी रहती है। सन् १९११ में स्ट्रट (Strutt) ने इस आभा की विस्तृत गवेषणा की। उसने यह देखा कि नाइट्रोजन इस स्थिति में विशेष क्रियावान हो जाता है। साधारण नाइट्रोजन से जो प्रतिक्रियायें नहीं हो सकतीं, उनमें से अनेक इस नाइट्रोजन से होने लगती हैं। इस नाइट्रोजन का नाम सक्रिय नाइट्रोजन (active nitrogen) रक्खा गया है।

इसे बनाने के लिये एक लम्बी शून्य नली ली जाती है जिसमें एक गोलनुमा पात्र भी संयुक्त रहता है। यह नली आगे के सिरे पर शून्यक पम्प से भी संयुक्त रहती है। हलके दाब पर शुद्ध नाइट्रोजन इस नली में होकर प्रवाहित किया जाता है। लीडन जार बैटरी से शून्य नली में विसर्ग प्रवाहित करते हैं। जब दाब काफी कम होता है, जैसे ही नाइट्रोजन गोलनुमा पात्र में पहुँचता है, यह पीला चमकता भँवरदार बादल सा प्रतीत होता है। यह सक्रिय नाइट्रोजन है।

सक्रिय नाइट्रोजन की आयु कुछ क्षणों की ही होती है अतः इसे बेलनों में भरा नहीं जा सकता। इससे जो भी प्रतिक्रियायें करनी हों वे गोलनुमा बर्तन में हो को जानो चाहिये, जिस समय इसमें से सक्रिय नाइट्रोजन आ रहा है।

गरम करने पर सक्रिय नाइट्रोजन की आभा मिट जाती है पर द्रव वायु से ठंढा करने पर यह आभा बढ़ जाती है। कुछ लोगों की धारणा है कि यह आभा सक्रिय नाइट्रोजन के कारण नहीं बल्कि ऑक्सीजन के सूक्ष्म अंश के कारण है। यदि नाइट्रोजन को तप्त ताँबे पर प्रवाहित करके शून्य नली में प्रवाहित किया जाय तो आभा नहीं आती, पर यदि इसमें थोड़ा सा भी ऑक्सीजन मिला दिया जाय तो फिर प्रकट होने लगती है।

सक्रिय नाइट्रोजन की आभा को यदि स्पैक्ट्रोस्कोप में देखा जाय तो सके चित्र में हरी, पीली और लाल पट्टियाँ दिखायी देंगी।

यदि नाइट्रोजन में थोड़ी सी पारे की भाप मिली हो तो आभा मन्दी पड़ जाती है, पर यदि थोड़ा सा ऑक्सीजन मिला कर पारे का उपचयन कर दिया जाय तो आभा फिर पूर्ववत् हो जाती है। सम्भवतः आभा ऑक्सीजन के न रहने पर इसीलिये प्रत्यक्ष नहीं होती कि शून्यक पम्प से पारे की थोड़ी सी भापें नाइट्रोजन में मिल जाती हैं। यह आभा वस्तुतः सक्रिय नाइट्रोजन की ही है, ऑक्सीजन के कारण नहीं।

सक्रिय नाइट्रोजन में गरम करने पर आयोडीन, गन्धक और सोडियम विस्फुरण (phosphorescence) देते हैं। पारा इस नाइट्रोजन के योग से नाइट्राइड देता है, कार्बनिक पदार्थ प्रतिक्रिया करके सायनाइड देते हैं। ऑक्सीजन, मेथेन, एथिलीन, कार्बन द्विऑक्साइड, हाइड्रोजन सलफाइड आदि अपद्रव्य इस आभा के बनने में सहायक होते हैं।

लेविस (Lewis) ने देखा कि सक्रिय नाइट्रोजन के योग से यूरेनियम नाइट्रेट, ज़िंक सलफाइड और पार्थिव क्षारों के क्लोराइडों में हरा या नील-हरा विस्फुरण पैदा हो जाता है। पर सोडियम आदि क्षार तत्त्वों के हैलाइडों में विस्फुरण नहीं होता। ऐल्यूमीनियम क्लोराइड विस्फुरण देता है, पर ब्रोमाइड नहीं। लीथियम और बेरीलियम भी आभा देते हैं, पर द्वितीय समूह के तत्त्वों के सलफाइड और ऑक्साइड आभा नहीं देते।

आयोडीन वाष्पों के योग से सक्रिय नाइट्रोजन चमकीली नीली ज्वाला

देता है और गन्धक वाष्प के योग से हलकी नीली। सलफर क्लोराइड और सक्रिय नाइट्रोजन की प्रतिक्रिया से पीला नाइट्रोजन सलफाइड बनता है। और कार्बन द्विसलफाइड के योग से नीला नाइट्रोजन सलफाइड (NS)x

$$xCS_2 + xN = (NS)x + (CS)x$$

हाइड्रोकार्बनों के योग से सक्रिय नाट्रोजन हाइड्रोसायनिक ऐसिड देता है—

$$C_2H_2 + 2N = 2HCN$$

नाइट्रिक ऑक्साइड के योग से हरित-पीली ज्वाला निकलती है और नाइट्रोजन परौक्साइड बनता है—

$$2NO + N = NO_2 + N_2$$

यदि पीले फॉसफोरस को सक्रिय नाइट्रोजन के सम्पर्क में लाया जाय तो यह लाल फॉसफोरस हो जाता है।

निम्न धातुयें सक्रिय नाइट्रोजन के योग से नाइट्राइड बनाती हैं—पारा, जस्ता, कैडमियम और सोडियम। स्टैनिक क्लोराइड के साथ वंग नाइट्राइड बनता है।

सक्रिय नाइट्रोजन क्या है ?—(१) स्ट्रट (Strutt) की धारणा के अनुसार साधारण नाइट्रोजन और सक्रिय नाइट्रोजन में वही सम्बन्ध है जो ऑक्सीजन और ओज़ोन में, पर सक्रिय नाइट्रोजन साधारण नाइट्रोजन का बहुरूपी रूपान्तर नहीं है। सम्भवतः यह परमाणविक नाइट्रोजन हो—$N_2 \rightleftharpoons 2N$। विद्युत् विसर्ग के योग से नाइट्रोजन अणु परमाणुओं में परिणत हो जाते हैं, और ये परमाणु अधिक क्रियाशील होते हैं।

(२) डूफू (Duffieux) का कहना है कि नाइट्रोजन परमाणु जब आयनीकृत हो जाते हैं, तो सक्रिय नाइट्रोजन मिलता है—

$$N \rightleftharpoons N^+ + \text{ऋ}$$

(३) धार (Dhar) के मतानुसार विद्युत् विसर्ग के समय नाइट्रोजन अणु ही कुछ शक्ति और लेकर उच्चतर तल का सक्रिय अणु बन जाता है। यह फिर जब अपने मूल तल पर आता है, उस समय यह शक्ति विसर्जित होती है—

$$N_2 + \text{शक्ति} \rightleftharpoons N^*_2$$

इस प्रकार सक्रिय नाइट्रोजन में नाइट्रोजन अणु का न तो परमाणु बनता है और न आयन। जिस समय मूल तल पर लौटते समय शक्ति का विसर्जन होता है, नाइट्रोजन अणुओं में आभा प्रकट हो जाती है।

(४) सहा (Saha) के विचारानुसार सक्रिय नाइट्रोजन में नाइट्रोजन के मित-स्थायी (metastable) अणु हैं जिनमें ८.५ वोल्ट शक्ति है ।

N_2 + ८.५ वोल्ट = N_2 (मितस्थायी) ।

सहा और सूर ने सक्रिय नाइट्रोजन की रश्मिपट्टियों का निरीक्षण करके स्पष्ट किया कि इनमें न आयनीकृत नाइट्रोजन अणु (N_2^+) नहीं है, पर अनायनित नाइट्रोजन अणु (N_2) अवश्य है । स्ट्रट ने भी बाद को इन धारणाओं की पुष्टि की । सक्रिय नाइट्रोजन में शक्ति मात्रा २६-३६ किलो-केलॉरी प्रति अणु है । पर इसे परमाणुओं में परिणत करने के लिये ३००-४०० किलोकेलॉरी शक्ति की आवश्यकता है । स्ट्रट और फाउलर (Fowler) ने यह भी दिखाया कि यदि इतना प्रबल विद्युत् विसर्ग नाइट्रोजन में प्रवाहित किया जाय कि जो नाइट्रोजन अणुओं को परमाणुओं में परिणत कर सके, तो उस समय सक्रिय नाइट्रोजन की आभा नहीं मिलती ।

अतः धार और सहा की धारणा के अनुसार से यह नाइट्रोजन मितस्थायी स्थिति का शक्तियुक्त नाइट्रोजन अणु ही है ।

नाइट्रोजन का परमाणुभार—नाइट्रोजन के एक अणु में २ परमाणु हैं । यह इस बात से स्पष्ट है कि जब २ आयतन अमोनिया क्लोरीन या ऑक्सीजन के साथ विस्फुटित किये जाते हैं तो एक आयतन नाइट्रोजन बनता है—

$$2NH_3 + 3O = N_2 + 3H_2O$$
२ आयतन   १ आयतन

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

नाइट्रोजन गैस के स्थिर दाब पर के आपेक्षिक ताप और स्थिर आयतन पर के आपेक्षिक ताप की निष्पत्ति (C_p/C_v) ०° पर १·४०८ है । यह भी सिद्ध करती है कि इस गैस के अणु द्विपरमाणुक (diatomic) हैं । शुद्ध नाइट्रोजन गैस का वाष्पघनत्व १४ है और इस लिये अणुभार २८ है । इस आधार पर भी इसका परमाणुभार १४ निकलता है । नाइट्रोजन के अन्य वाष्पशील यौगिकों के वाष्पघनत्व के आधार पर भी परमाणुभार इतना ही है । नाइट्रोजन के ऑक्साइड में कितनी मात्रा नाइट्रोजन की है, यह बात भी जान कर यही सिद्ध होता है । यदि बन्द बर्तन में नियत मात्रा N_2O की ले कर तौले हुये लोहे के तार में बिजली प्रवाहित करके गरम किया जाय और फिर यह निकाला जाय कि लोहे के तार के भार में कितनी वृद्धि हुई, तो मालूम हो जायगा कि N_2O की उक्त मात्रा में कितना ऑक्सीजन है—

$$4N_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 4N_2$$

५·६२६६ ग्राम नाइट्रस ऑक्साइड ने लोहे के तार में २·०४५४ ग्राम की वृद्धि की।

$$\frac{N_2O}{O} = \frac{५·३२६६}{२·०४५४}$$

यदि नाइट्रोजन का परमाणुभार य हो तो $\frac{२ य + १६}{१६} = \frac{५·६२६६}{२·०४५४}$

$\therefore$ य = १४·००८

रिचार्ड्स के इस प्रकार के प्रयोगों से स्पष्ट हो गया कि नाइट्रोजन का परमाणुभार १४·००८ है।

नाइट्रोजन के हाइड्राइड—नाइट्रोजन के तीन हाइड्राइड उल्लेखनीय हैं—

(१) अमोनिया—NH_3

(२) हाइड्रेज़ीन—N_2H_4

(एज़ोइमाइड)

(३) हाइड्रेज़ोइक ऐसिड—N_3H

इनके अतिरिक्त कार्बनिक यौगिकों में N_2H_2 (द्विइमाइड) और N_4H_4 (वुज़ीलीन) भी पाये गये हैं।

अमोनिया (Ammonia)—चूना और नौसादर को गरम करके अमोनिया प्राप्त करना बहुत दिनों से लोगों को ज्ञात रहा है। प्रीस्टले (Priestley) ने यह गैस शुद्ध रूप में पारे के ऊपर इकट्ठा की। कार्बनिक पदार्थों के सड़ने पर अमोनिया पैदा होती है। यदि मूत्र थोड़ी देर रक्खा रहे तो उसमें से भी अमोनिया की गन्ध निकलती है। मूत्र में पहले यूरिआ बनता है जो जीवाणुओं की प्रतिक्रिया से अमोनियम कार्बोनेट में परिणत हो जाता है। यह पानी द्वारा उदविच्छेदित होकर अमोनिया देता है—

$$CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{H_2O} 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

यूरिआ अमोनियम कार्बोनेट

घोड़ों के अस्तबलों में भी इसी की गन्ध आती है।

प्रयोगशाला में अमोनिया अमोनियम लवणों और क्षारों के प्रयोग से बनायी जाती है—

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$$

$$2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

अमोनिया वायु मंडल में थोड़ी बहुत सदा रहती है, क्योंकि भूमि पर कार्बनिक पदार्थों की सड़न से यह बन कर ऊपर जाती है। कोयला, सींग, खुर, हड्डियाँ आदि पदार्थों के विच्छेदक स्रवण पर भी यह बनती है। यदि इन पदार्थों में सोडा-लाइम (बरी का चूना और कास्टिक सोडा का मिश्रण) स्रवण करने से पूर्व मिला लिया जाय तो और अधिक अमोनिया निकलेगी।

सन् १८४० में रेन्यो (Regnault) ने देखा कि यदि नाइट्रोजन और हाइड्रोजन गैसों के मिश्रण में विद्युत् चिनगारी प्रवाहित की जाय, तो दोनों तत्त्व संयुक्त होकर अमोनिया बनाते हैं—

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

९४%   ६

सन् १८६४ में डेविल (Deville) ने भी इसका समर्थन किया। यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। साम्यता उस समय स्थापित हो जाती है जब अमोनिया ६% होती है, और ९४% दोनों तत्त्वों का मिश्रण होता है।

हाबर विधि (Haber's Process)—सन् १९०५ में जर्मन देश के विख्यात वैज्ञानिक हाबर (Haber) ने नाइट्रोजन और हाइड्रोजन के योग से अमोनिया बनने की प्रतिक्रिया का गम्भीर अध्ययन किया।

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + १८००० \text{ केलॉरी}$$

१ आय. ३ आय. २आय.

क्योंकि १ आयतन नाइट्रोजन और आयतन हाइड्रोजन के मिश्रण से केवल २ आयतन अमोनिया बनती है (अर्थात् प्रतिक्रिया में आयतन का संकोचन होता है), अतः यह स्पष्ट है कि गैसों का दाब बढ़ाने पर अमोनिया अधिक बनेगी (साम्यता अमोनिया की अधिक मात्रा पर स्थापित होगी)।

उपर्युक्त प्रतिक्रिया में ताप का विसर्जन होता है, अतः ले-शेटलिए और ब्रौन (Le-Chatelier and Braun) के सिद्धान्त के अनुसार ज्यों ज्यों तापक्रम बढ़ेगा, अमोनिया की मात्रा कम होती जायगी। पर यह देखा गया है कि यदि तापक्रम बहुत ऊँचा रक्खा जाय (१०००° से ऊपर) तो प्रतिक्रिया में ताप का शोषण होता है, अतः इस अवस्था में यदि तापक्रम बढ़ाया जाय तो अधिक अमोनिया बनेगी। यही बात है कि बिजली की चिनगारी के योग से नाइट्रोजन हाइड्रोजन के संयुक्त होकर अमोनिया देता है।

व्यापारिक मात्रा में नाइट्रोजन और हाइड्रोजन के योग से काफी अमोनिया बनने के लिये तीन बातों की आवश्यकता है। (१) जितना कम तापक्रम रक्खा जा सके उतना अच्छा है, (२) दाब जितना अधिक हो उतना ही अच्छा है. (३) उचित उत्प्रेरकों से सहायता ली जाय।

बहुधा बहुत शुद्ध नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का मिश्रण १००-२०० वायु मंडल दाब पर लिया जाता है। क्लौड (Claude) की विधि में १००० वायु मंडल तक दाब रखते हैं। उत्प्रेरक बहुधा लोहा होता है, जिसे मॉलिबडीनम के समान उत्तेजकों (promoters) द्वारा और क्रियाशील बनाया जाता है। अमोनिया जैसे ही बनती है, ठंढा करके दूसरे स्थल पर द्रवीभूत कर ली जाती है, अथवा इसे पानी में घोल लिया जाता है।

निम्न सारणी में दाब और तापक्रम का प्रभाव दिखाया गया है—

	१	१०	१००	२००	३००	१००० वायुमंडल दाब
तापक्रम						
४००°	—	३.८५	२५	—	४७	८०
५००°	—	१.२	१०.६	—	२६.४	५७.५
५५०°	२.०७७	—	६.८	११.९	—	
६००°	—	०.५	४.५	—	१४	३१.५
६५०°	०.०३२	—	३.०२	५.७१	—	—
७००°	—	०.२३	२.२	—	७.३	१३
७५०°	०.०१६	—	१.५४	२.६६	—	—
८५०°	०.००६	—	०.८७४	१.६८	—	—
९५०°	०.००५	—	०.५४२	१.०७	—	—

इस सारणी में अमोनिया की प्रतिशतता आयतन की दृष्टि से दिखायी गयी है। सन् १९१० में हाबर की विधि का उपयोग जर्मनी की बौडिश कंपनी (Baudische) ने आरंभ किया। सन् १९१६ से ५००,००० टन अमोनियम सलफेट इस विधि से बनाया गया। इस प्रतिक्रिया में क्रोमइस्पात अथवा यूरेनियम भी अच्छे उत्प्रेरक सिद्ध हुये हैं। हाइड्रोजन बहुधा जल-गैस (water gas) से (अर्थात् तप्त कोयले पर पानी की भाप प्रवाहित करके) प्राप्त किया जाता है और द्रव वायु से नाइट्रोजन। नाइट्रोजन और हाइड्रोजन २००-

८०० वायु मंडल पर संकुचित किये जाते हैं। फिर यह मिश्रण इस्पात के एक सुदृढ़ पात्र में प्रवाहित किया जाता है जिसके भीतर एक और पात्र होता है जिसमें उत्प्रेरक होता है और जिसे बिजली से गरम करते हैं। पात्र से बाहर निकले मिश्रण में अमोनिया, हाइड्रोजन और नाइट्रोजन का मिश्रण होता है। इसे ठंढा करने पर अमोनिया द्रवीभूत हो जाती है। शेष बचा नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का मिश्रण फिर उत्प्रेरकों पर प्रवाहित किया जाता है।

नीचे आयोजना का चित्र दिया जाता है—

हाइड्रोजन और वायु मिश्रण उचित अनुपात में जब बर्नर में आता है और यहाँ विद्युत् चिनगारी द्वारा जलाया जाता है, तो वायु के सब ऑक्सीजन से कुछ हाइड्रोजन संयुक्त होकर पानी बनता है। इस प्रकार ऑक्सीजन अलग हो जाता है, और नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का मिश्रण बच रहता है। इस मिश्रण में भाप और हवा की कुछ अशुद्धियाँ रहती हैं। मिश्रण को गैसोमीटर में ले जा कर दोनों गैसों का अनुपात ठीक करते हैं, फिर संकोचक में संकुचित करके दाब बढ़ाते हैं। फिर शोधक और शोषक में गैस की अशुद्धियाँ दूर करते हैं, और पानी की भाप भी अलग करते हैं—इसके बाद मिश्रण को परिवर्त्तक में भेजते हैं जो तीन इंच मोटा इस्पात के सिश्रधातु का होता है। इसके भीतर उत्प्रेरक से भरा हुआ एक पात्र और होता है और गैसें इस पात्र के बाहर चारो ओर चक्कर लगाती हैं। इस परिवर्त्तक में एक ताप-नियंत्रक (heat interchanger) होता है जो बाहर आने वाली गैसों से गरमी लेकर भीतर आने वाली गैसों को देता है। इस परिवर्त्तक में एक तारकुंडली बीचोबीच होकर जाती है जिसे बिजली से गरम करते हैं।

प्रतिक्रिया में जो अमोनिया बनती है वह द्रावक में ठंडा करके द्रवीभूत कर ली जाती है। फिर शेष बचे नाइट्रोजन-हाइड्रोजन के मिश्रण को प्रवाहक पम्प (circulating pump) द्वारा परिवर्त्तक में भेज देते हैं। इस प्रकार यह प्रतिक्रिया चलती रहती है।

अमोनिया बनाने की श्लूटियस विधि (Schlutius process)—इस प्रतिक्रिया में अर्ध-जल-गैस को सजल प्लैटिनम पर प्रवाहित करते हैं, और फिर मूक विसर्ग (silent discharge) द्वारा प्रतिकृत करते हैं, अर्ध-जल-गैस हवा और भाप के मिश्रण को तप्त कोयले पर प्रवाहित करके बनायी जाती है। इसमें हाइड्रोजन, कार्बन एकौक्साइड और कार्बन द्विऑक्साइड का मिश्रण होता है। यदि तापक्रम ८०° के नीचे हो तो अमोनिया बनती है और इस तापक्रम पर कार्बन के ऑक्साइड प्रतिक्रिया करके फॉर्मेट और बाइकार्बोनेट भी बनाते हैं।

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$
$$NH_3 + CO + H_2O = HCOONH_4$$
$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4\,H.\,CO_3$$

अमोनिया बनाने की सरपेक विधि (Serpek process)—इस विधि में वायुमंडल का नाइट्रोजन तप्त बौक्साइट और कार्बन के संपर्क में लाया जाता है। इस प्रकार ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड बनता है। यह नाइट्राइड पानी के योग से अमोनिया देता है।

$$Al_2O_3 + 3C + 2N = 2AlN + 3CO$$
$$AlN + 3H_2O = Al\,(OH)_3 + NH$$

कोल गैस से अमोनिया—कोल गैस के शोधन के समय अनेक द्रव मिलते हैं, जिनमें अमोनिया और अमोनियम लवण होते हैं। इन द्रवों में अमोनियम कार्बोनेट, सायनाइड, सलफेट, सलफाइड आदि मिलते हैं। इन द्रवों को भाप के द्वारा गरम करते हैं। ऐसा करने पर निर्बल ऐसिडों के लवण विभाजित होकर अमोनिया देते हैं—

$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

फिर शेष द्रव में दाहक चूना मिलाते हैं, और फिर भाप में गरम करते हैं। ऐसा करने पर शेष लवण भी अमोनिया दे डालते हैं—

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca\,(OH)_2 = CaSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

अमोनिया और भाप के मिश्रण को ठंढा करने पर अमोनिया का विलयन प्राप्त होता है। बहुधा इस मिश्रण को सलफ्यूरिक ऐसिड में प्रवाहित कर लेते हैं और इस प्रकार जो अमोनियम सलफेट बना उसे खाद के काम में लाते हैं। विलयन में से इस लवण के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं—

$$2NH_3+H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

अमोनिया का संगठन—एक लम्बी नली ली जाती है जिसमें नली को ३ बराबर भागों में विभाजित करने वाले निशान लगे होते हैं। इसमें वायुमंडल के दाब पर क्लोरीन भरा जाता है। नली के कंठ में थोड़ा सा सान्द्र अमोनिया रख देते हैं, और टोंटी खोल कर थोड़ा थोड़ा अमोनिया नली में भीतर जाने देते हैं। अमोनिया और क्लोरीन के योग से तीव्र प्रतिक्रिया होती है, और रोशनी निकलती है। जब और प्रतिक्रिया न हो, तो कंठ में से अमोनिया निकाल लेते हैं, और नली के भीतर थोड़ा सा सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ते हैं; जिससे शेष अमोनिया गैस सलफेट बन कर घुल जाय। नली को ठंढा करके पानी के नीचे खोलते हैं, और पानी कितना चढ़ा इससे जान लेते हैं कि नली में कितना नाइट्रोजन बना। प्रयोग करने पर पता चलता है कि जितनी क्लोरीन ली थी उसके आयतन का एक तिहाई नाइट्रोजन बना है। क्लोरीन अपने ही आयतन के बराबर हाइड्रोजन के आयतन से संयुक्त होकर HCl बनाता है, अतः स्पष्ट है कि एक तिहायी आयतन ही नाइट्रोजन ३ आयतन हाइड्रोजन से युक्त होकर अमोनिया बनाते हैं।

$$\underset{\text{१ आयतन}}{N_2} + \underset{\text{३ आयतन}}{3H_2} = 2NH_3$$

अमोनिया का सूत्र अतः NH_3, N_2H_6 आदि हो सकता है। ०° और ७६० m.m. पर इसका वाष्प-घनत्व ८·५ है। अतः अणुभार १७ हुआ। इस प्रकार अमोनिया का मूल निश्चय पूर्वक NH_3 हुआ।

ऋणाणु सिद्धान्त के आधार पर नाइट्रोजन के ५ ऋणाणु (बाह्यतम कक्ष

के), हाइड्रोजन के तीन ऋणाणुओं (X) के साथ दो-दो का जब युग्म बनाते हैं, तो एक युग्म (:) खाली रह जाता है,यह खाली युग्म ही संकीर्ण यौगिकों के बनाने में काम आता है, जैसे $CaCl_2 \cdot 6NH_3$, $Cu(NH_3)_4^{++}$ आदि।

अमोनिया ध्रुवीय अणु (polar molecule) है जैसा कि द्विध्रुव घूर्ण (dipole moment) से पता चलता है। अतः इसकी अन्तर-रचना में नाइट्रोजन के तीन ओर हाइड्रोजन परमाणु एक रूप में स्थित नहीं हो सकते। चतुष्फलक के एक शीर्ष पर नाइट्रोजन परमाणु है, और आधार त्रिभुज के तीन शीर्षकों पर हाइड्रोजन के तीन परमाणु हैं।

अमोनिया के गुण—अमोनिया नीरंग गैस है जिसमें अजीब विशेष स्वाद और विशेष तीक्ष्ण गन्ध होती है। थोड़ी सी मात्रा में यह विषैली नहीं है और हृदयगति को उत्तेजित करती है। इसीलिये सूँघे जाने वाले लवणों में (जुकाम आदि के लिये) इसका उपयोग होता है। यदि अधिक मात्रा में सेवन किया जाय तो शीघ्र मृत्यु हो जाती है। इसका संतृत विलयन (०·८८० घनत्व) उसी प्रकार त्वचा को काटता है जैसे कास्टिक सोडा या पोटाश का। अमोनिया हवा से हलकी है (घनत्व ८·५, ऑक्सीजन का १६)। केवल दाब बढ़ा कर यह द्रवीभूत की जा सकती है। द्रव अमोनिया—३३·५° पर उबलती है। द्रव अमोनिया में विलायक के अच्छे गुण हैं। इसमें बहुत से लवण उसी प्रकार आयन देते हैं, जैसे कि पानी में। इसका कारण यह है कि अमोनिया का अणु भी द्रवावस्था में गुणित अणु है $(NH_3)_2$, $(NH_3)_3$ जैसे पानी का और इसमें भी ऋणाणु का एक युग्म खाली है, जो दाता (donor) का काम करता है। पानी में ऋणाणुओं के दो युग्म खाली है—

```
  H          H
  ×·         ·×
 :O:       H×N:
  ×·         ·×
  H          H
```

द्रव अमोनिया का उपयोग बर्फ जमाने में किया जाता है क्योंकि यह वाष्पशील है और वाष्पीकरण का गुप्त ताप भी इसका बहुत अधिक है। बर्फ जमाने की मशीनों में बहुधा एक पम्प होता है जिससे अमोनिया गैस संकुचित की जाती है। संकोच होने पर गैस गरम हो जाती है। इसे फिर एक कुंडली में प्रवाहित करते हैं जहाँ यह ठंढी होकर द्रवीभूत होती है। अब यह द्रव अमोनिया एक प्रसार-कुंडली (expansion coil) में होकर जाती है। यहाँ प्रसार होने पर (फैलने पर) यह वाष्पीभूत होती है, और

आसपास के नमक के विलयन से गुप्तताप ले लेती है। यह नमक का विलयन इतना ठंढा हो जाता है, कि इसकी सहायता से पानी जमा कर बर्फ बनाया जाता है।

चित्र ६०—बर्फ जमाना

अमोनिया पानी में अत्यन्त विलेय है। १-आयतन पानी में ०° पर ११४८ आयतन अमोनिया घुलती है, इस विलयन में भार की दृष्टि से ४७% अमोनिया होती है। साधारणतः सान्द्र अमोनिया विलयन जो बिकता है, ०·८८० घनत्व का होता है जिसमें ३५% अमोनिया होती है (१८ N)।

अमोनिया के रासायनिक गुण—अमोनिया के साथ प्रतिक्रियायें तीन प्रकार की होती हैं—(१) यह जल रहित क्षार है। (२) यह अपचायक है। (३) यह योगजात यौगिक बनाती है।

(१) गरम करने पर अमोनिया शीघ्र विभाजित नहीं होती । रक्तताप पर थोड़ा विभाजित होकर नाइट्रोजन और हाइड्रोजन देती है—

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$$

(२) ऑक्सीजन के योग से यह नाइट्रोजन और पानी देती है—

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

हवा के साथ तो इस प्रतिक्रिया के लिये अमोनिया को बराबर गरम करना पड़ता है, पर ऑक्सीजन गैस में यह पीली ज्वाला से स्वयं जलती रहती है। ऑक्सीजन और अमोनिया का मिश्रण आग सुलगाने पर विस्फोट देता है।

(३) अमोनिया क्लोरीन और ब्रोमीन के साथ प्रतिक्रिया करके नाइट्रोजन देती है, और ऐसिड बनता है—

$$8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl$$

अथवा

$$\left.\begin{array}{l} 2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl \\ 6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl \end{array}\right\}$$

इसी प्रकार

$$8NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6NH_4Br$$

(४) अमोनिया और आयोडीन के योग से एक काला विस्फोटक पदार्थ नाइट्रोजन त्रि-आयोडाइड, $NH_3 \cdot NI_3$, बनता है—

$$2NH_3 + 3I_2 = 3NH_3NI_3 + 3HI$$

यह इतना सुकुमार विस्फोटक है कि पङ्ख के स्पर्श मात्र से विस्फुटित हो जाता है।

(५) अमोनिया और क्षार तत्त्वों के योग से क्षार एमाइड बनते हैं—

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

$$Ca + 2NH_3 = Ca(NH_2)_2 + H_2$$

(६) अमोनिया पानी में घुल कर निम्न साम्य देती है—

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

अथवा

$$\left.\begin{array}{l} H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \\ NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \end{array}\right\}$$

अमोनिया विलयन का विघटन स्थिरांक (dissociation constant)

$$क = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} = १\cdot६ \times १०^{-५}$$

है। यह सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से अमोनियम सलफेट देगा—

$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

(७) अमोनिया गैस और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से अमोनियम क्लोराइड बनता है।

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

$$H\!:\!\overset{H}{\underset{H}{N}} + H^+ = \left[H\!:\!\overset{H}{\underset{H}{N}}\!:\!H \right]^+$$

अमोनियम आयन

(८) पोटैशियम परमैंगनेट अमोनिया विलयन को नाइट्रोजन में उपचित कर देता है—

$$2NH_4OH + 2KMnO_4 = 2KOH + 2MnO_2 + 4H_2O + N_2$$

(९) रक्त तप्त ताम्र ऑक्साइड के ऊपर प्रवाहित करने पर भी अमोनिया गैस उपचित हो जाती है, और नाइट्रोजन बनता है—

$$2NH_3 + 3CuO = 3H_2O + 3Cu + N_2$$

(१०) ताम्र क्लोराइड आदि पदार्थों के संपर्क से अमोनिया आसानी से योगजात यौगिक, जैसे $CuCl_2 . 6NH_3$ बनाती है। रजत क्लोराइड के साथ $Ag(NH_3)_2Cl$ बनता है।

(११) लवणों के विलयनों में अमोनिया विलयन छोड़ने पर निम्न बातें हो सकती हैं—

(क) धातु के हाइड्रौक्साइड का स्थायी अवक्षेप आता है, जो अमोनिया के आधिक्य में विलेय न हो (जैसे Fe, Al, Cr; Sn^{IV}; Mn, Bi का)।

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = 3NH_4Cl + Fe(OH)_3 \downarrow$$

(ख) धातु के हाइड्रौक्साइड का अस्थायी अवक्षेप आवे, जो अमोनिया के आधिक्य में घुल जावे; घुल जाने पर संकीर्ण आयनें बनें। (जैसे Ag, Cu, Zn, Co, Ni का)—

$$CuSO_4 + 2NH_4OH = Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$
$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = Cu(NH_3)_4(OH)_2$$
$$\rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{++} + 2OH^-$$
$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = Cd(NH_3)_4(OH)_2$$

(ग) आर्सेनिक या ऐण्टीमनी के लवण आर्सेनाइट, या एंटीमेनाइट बन कर अमोनिया में घुल जाते हैं—

$$AsCl_3 + 3NH_4OH = As(OH)_3 + 3NH_4Cl$$
$$= HAsO_2 + H_2O + 3NH_4Cl$$
$$NH_4OH + HAsO_2 = NH_4AsO_2 + H_2O$$

इसी प्रकार
$$SbCl_3 + 4NH_4OH = NH_4SbO_2 + 3NH_4Cl + 2H_2O$$

(घ) पारे, स्वर्ण कोबल्ट और प्लेटिनम के यौगिक एमिन देते हैं।

$$CoCl_2 + 6NH_3 = Co(NH_3)_6Cl_2$$
$$2Co(NH_3)_6Cl_2 + 2HCl + O = 2Co(NH_3)_6Cl_3 + H_2O$$
(हवा में उपचयन)

अमोनिया मरक्यूरिक क्लोराइड के साथ अनेक संकीर्ण यौगिक देती है। जैसे—

(i) ठोस मरक्यूरिक क्लोराइड और अमोनिया गैस के योग से $Hg(NH_3)_2Cl_2$।

(ii) मरक्यूरिक क्लोराइड विलयन में अमोनिया डालने से NH_2HgCl, एमिनो-मरक्यूरिक क्लोराइड—

$$Hg\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} Hg\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown Cl\end{matrix} + HCl$$

(iii) मरक्यूरिक ऑक्साइड को अमोनिया विलयन के साथ गरम करने पर पीला चूर्ण (मलन-भस्म—Millon's base)—

$$NH_3 + 2HgO = NHg_2OH + H_2O$$

इस भस्म के लवण बनेंगे यदि मरक्यूरिक क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया की जावेगी—

$$2HgCl_2 + NH_3 = NHg_2Cl + 3HCl$$

मरक्यूरस क्लोराइड या केलोमल के साथ एक काला पदार्थ मिलता है जो एमिनो मरक्यूरिक क्लोराइड और पारे का मिश्रण है —

$$Hg_2Cl_2 + NH_3 = [NH_2HgCl + Hg] + HCl$$

अमोनियम लवणों का विवरण और अमोनियम आयन की आलोचना क्षारों वाले अध्याय में की जा चुकी है (पृ० २६४-२७१)।

हाइड्रौक्सिलेमिन (Hydroxylamine), NH_2OH या हाइड्रौक्स-अमोनिया—सन् १८६५ में लॉस्सन (Lossen) ने इसे पहली बार बनाया था। उसने इस भस्म के लवणों को दो विधियों से बनाया जो अब तक प्रसिद्ध हैं—

(१) नाइट्रिक ऑक्साइड को नवजात हाइड्रोजन द्वारा अपचित करके। अर्थात् यदि वंग और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन में नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित किया जाय तो हाइड्रौक्सिलेमिन हाइड्रोक्लोराइड बनेगा—

$$2NO + 6H = 2NH_2OH$$

प्रतिक्रिया की आसानी के लिये कुछ बूँदें प्लैटिनिक क्लोराइड के विलयन की उपर्युक्त विलयन में छोड़ देनी चाहिये।

वंग को हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा अवक्षिप्त करके अलग कर लेते हैं, और छने विलयन को सुखाने पर हाइड्रौक्सिलेमिन लवण प्राप्त होता है।

(२) नवजात हाइड्रोजन द्वारा एथिल नाइट्रेट (३० ग्राम) को अपचित करके (वंग १२० ग्राम और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड ४० ग्राम के योग से)—

$$C_2H_5NO_3 + 6H = C_2H_5OH + NH_2OH + H_2O$$

इन दो विधियों के अतिरिक्त निम्न विधियों से भी इसे तैयार कर सकते हैं—

(३) नाइट्रिक ऐसिड के विद्युत्-अपचयन से—

$$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O$$

ऐनोड सीसे का लेते हैं। सीसे का बीकर ही (जिस पर पारा चढ़ा हो, अर्थात् सीसे-पारे का संरस) कैथोड का काम करता है। एक छिद्रमय पात्र द्वारा ऐनोड को कैथोड से अलग रखते हैं। प्रत्येक डिब्बे में ५०% सलफ्यूरिक ऐसिड का विलयन रखते हैं। कैथोड डिब्बे में ५०% नाइट्रिक ऐसिड का विलयन धीरे धीरे छोड़ते हैं।

$$\text{ऐनोड पर } SO_4^{--} \leftarrow H_2SO_4 \rightarrow \text{कैथोड पर}$$

$$2H^+ \rightarrow 2H$$

$$\downarrow HNO_3$$

$$[NH_2OH]_2 . H_2SO_4$$

इस प्रकार कैथोड डिब्बे में हाइड्रौक्सिलेमिन सलफेट बनता है।

(४) सब से अच्छी विधि संभवतः नाइट्राइटों पर सलफाइटों की प्रतिक्रिया से है। सोडियम नाइट्राइट का सान्द्र विलयन (२ अणु) सोडियम कार्बोनेट (१ अणु) के विलयन में मिलाते हैं, और तब तक गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करते हैं, जब तक विलयन अम्लीय न हो जाय। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$HO.NO + 2H_2SO_4 = HO.N(SO_3H)_2 + H_2O$$

हाइड्रौक्सिलेमिन सलफोनिक ऐसिड

पहले सोडियम हाइड्रौक्सिलेमिन द्विसलफोनेट $HO.N(SO_3Na)_2$ बनता है। अब विलयन को ९०° तक हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करते हैं। ऐसा करने पर उद्विच्छेदन होकर हाइड्रौक्सिलेमिन सलफेट बन जाता है—

$$OH.N(SO_3Na)_2 + 2H_2O = OH.NH_2.H_2SO_4 + Na_2SO_4$$

विलयन को सुखा कर ०° तक ठंढा करने पर पहले तो Na_2SO_4 के मणिभ पृथक् होते हैं। इन्हें अलग करके और सुखाने पर हाइड्रौक्सिलेमिन सलफेट के मणिभ मिलते हैं।

निर्जल हाइड्रौक्सिलेमिन—उपर्युक्त विधियों से हाइड्रौक्सिलेमिन के लवण मिलते हैं। यदि इनके विलयन में कास्टिक पोटाश डाल कर गरम किया जाय तो हाइड्रौक्सिलेमिन मुक्त होता है, पर यह अस्थायी है और शीघ्र विभक्त हो जाता है—

$$3NH_2OH = NH_3 + 3H_2O + N_2$$

(१) लोब्री डि ब्राइन (Lobry de Bruyn) ने सन् १८९१ में मेथिल एलकोहल में हाइड्रौक्सिलेमिन हाइड्रोक्लोराइड घोला और फिर इसे मेथिल एलकोहल में सोडियम डाल कर तैयार किये सोडियम मेथोक्सा-इड द्वारा प्रतिकृत किया। जो सोडियम क्लोराइड बना, वह छान कर अलग कर दिया गया। विलयन को ४० m.m. पर उड़ाने पर निर्जल हाइड्रौक्सिलेमिन मिला—

$$CH_3ONa + NH_2OH \cdot HCl = NaCl + CH_3OH + NH_2OH$$

(२) सन् १८९१ में क्रिसमर (Crismer) ने हाइड्रौक्सिलेमिन हाइड्रोक्लोराइड में ज़िंक ऑक्साइड घोला। ऐसा करने पर $ZnCl_2.NH_2OH$ रूप का द्विगुण यौगिक मिला। इसे १२०° पर अकेले या ऐनीलिन के साथ स्रवण करने पर भी निर्जल हाइड्रौक्सिलेमिन मिला।

गुण—शुद्ध हाइड्रौक्सिलेमिन नीरंग ठोस मणिभीय अस्थायी पदार्थ है। घनत्व १·२२, द्रवणांक ३३°। यह बहुत जलग्राही है। २२ मि० मी० दाब पर यह ५५° पर स्रवित किया जा सकता है। यह अम्लों के साथ लवण बनाता है जो अधिक स्थायी हैं।

$$NH_2OH + HCl = NH_2OH \cdot HCl$$

हाइड्रोक्लोराइड

$$NH_2 \cdot OH + H_2SO_5 = NH_2OH.H_2SO_4$$

ऐसिड सलफेट

$$2NH_2OH + 2H_2SO_4 = (NH_2OH)_2 . H_2SO_4$$

सलफेट

हाइड्रौक्सिलेमिन और इसके लवणों के विलयन में प्रबल उपचायक गुण होते हैं। कॉपर सलफेट के क्षारीय विलयनों के साथ ये क्यूप्रस ऑक्सा-इड का लाल अवक्षेप देते हैं।

$$4CuO + 2NH_2OH = N_2O + 2Cu_2O \downarrow + 3H_2O$$

इसी प्रकार अम्लीय विलयनों में ये फेरिक लवणों को फेरस में परिणत करते हैं—

$$4FeCl_3 + 2NH_2OH = N_2O + 4FeCl_2 + 4HCl + H_2O$$

क्षारीय विलयनों से हाइड्रौक्सिलेमिन उपचायक का भी काम करते हैं, जैसे फेरस हाइड्रौक्साइड उपचित होकर फेरिक ऑक्साइड हो जाता है—

$$2Fe(OH)_2 + NH_2OH + H_2O = 2Fe(OH)_3 + NH_3$$

हाइड्रौक्सिलेमिन लवणों को नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करने पर नाइट्रिक ऑक्साइड गैस निकलती है—

$$NH_2OH + HNO_3 = 2NO + 2H_2O$$

सोडियम नाइट्राइट डाल कर अम्लीकृत करने पर पहले हाइपोनाइट्रस ऐसिड बनता है, जो गरम किये जाने पर नाइट्रस ऑक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$NH_2OH + ON.OH = HO.N:N.OH + H_2O$$
$$= H_2O + N_2O + H_2O$$

कार्बनिक रसायन में एलडीहाइड और कीटोन हाइड्रौक्सिलेमिन के योग से ऑक्ज़ाइम (oxime) देते हैं—

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\Big\rangle C=O + H_2N.OH \rightarrow \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\Big\rangle C:NOH$$
एलडौक्ज़ाइम

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\Big\rangle C=O + H_2N.OH \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\Big\rangle C:NOH$$
कीटौक्ज़ाइम

हाइड्रौक्सिलेमिन का अणु संगठन निम्न प्रकार है—

$$H\overset{\times}{\circ}\overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{O}}\circ\overset{H}{\underset{H}{\dot{N}}}: + [H]^+Cl^- \rightarrow \left\{H\overset{\times}{\circ}\overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{O}}\circ\overset{H}{\underset{H}{N}}:H\right\} + Cl^-$$

NH_2OH $[NH_2OH.H]^+ + Cl^-$

या $NH_2OH.HCl$

हाइड्रेजीन (Hydrazine), $NH_2.NH_2$ (द्विएमाइड)—सन् १८८७ में कुर्शिअस (Curtius) ने कार्बनिक यौगिकों के योग से इसे पहले पहल बनाया। सन् १९०७ में रैशिग (Raschig) ने सोडियम हाइपोक्लोराइट और अमोनिया के योग से सरेस की विद्यमानता में इसे बनाया। प्रतिक्रिया में एक क्लोरेमिन पहले बनता है—

$$NH_3 + NaOCl = NaOH + NH_2Cl$$
$$NH_2Cl + NH_3 = NH_2 \cdot NH_2 + HCl$$

सरेस अमोनिया को नाइट्रोजन में उपचित होने से बचाये रखता है।

दूसरी विधि—पोटैसियम सलफाइड के क्षारीय विलयन में नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित करने से पोटैसियम नाइट्रोसो सलफेट, $K_2SO_3.N_2O_2$, बनता है। यदि इसे बर्फ के पानी में छितरा दिया जाय और फिर सोडियम संरस से प्रतिकृत करें, तो हाइड्रैज़ीन बनता है—

$$K_2SO_3\cdot N_2O_2 + 6H = K_2SO_4 + H_2O + N_2H_4$$

हाइड्रैज़ीन—उपर्युक्त विधियों से वस्तुतः हाइड्रैज़ीन लवण (हाइड्रोक्लोराइड या सलफेट) बनते हैं। यदि हाइड्रैज़ीन हाइड्रोक्लोराइड को मेथिल एलकोहल में घोल कर सोडियम मेथिलेट से प्रतिकृत किया जाय, तो सोडियम क्लोराइड अवक्षिप्त हो जाता है, और शुद्ध निर्जल हाइड्रैज़ीन बनता है—

$$N_2H_4\cdot HCl + NaOCH_3 = NaCl + CH_3OH + N_2H_4$$

इसके नीरंग मणिभ १·४° पर पिघलते हैं। इसका क्वथनांक ११३·५° है। यह जल के योग से हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट बनाता है।

$$NH_2 . NH_2 + H_2O = N_2H_4 . H_2O$$

यदि हाइड्रैज़ीन सलफेट को क्षीण दाब पर सान्द्र पोटाश विलयन के साथ स्रवित किया जाय (भभके में कहीं पर भी रबर या कार्क न हो), तो एक नीरंग धूमवान् द्रव मिलता है जिसका क्वथनांक ११६° है (२६ मि. मी. दाब पर ४७°)। इसे भी हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट कहा जाता है, पर संभवतः यह अधिकतम क्वथनांक वाला हाइड्रैज़ीन का विलयन ही है।

हाइड्रैज़ीन के गुण—मुक्त हाइड्रैज़ीन नीरंग द्रव है। इसके मणिभ जलग्राही होते हैं। यह एलकोहल में भी विलेय है। यह प्रबल अपचायक है, और क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन में जलता है—

$$NH_2 . NH_2 + 2Cl_2 = N_2 + 4HCl$$
$$NH_2 . NH_2 + 2I_2 = N_2 + 4HI$$

यह शुष्क ऑक्सीजन में भी जल उठता है—

$$NH_2 . NH_2 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

इसी प्रकार यह पोटैसियम परमैंगनेट के साथ भी विस्फोट देता है—

$$NH_2 . NH_2 + 2O = N_2 + 2H_2O$$

अमोनियम क्लोराइड के साथ भी उग्र प्रतिक्रिया होती है और अमोनिया बनती है—

$$NH_2 . NH_2 + NH_4Cl = NH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl + NH_3$$

गरम करने पर यह विभक्त होकर अमोनिया और नाइट्रोजन देता है—

$$3NH_2 \cdot NH_2 = N^2 + 4NH_3$$

विलयनों में हाइड्रैज़ीन मन्द क्षारों का काम करता है। इसके दो श्रेणियों के लवण होते हैं।

$NH_2\ NH_2$

$NH_2 . NH_2 . HCl$ — $HCl . NH_2\ NH_2 \cdot HCl$

$(NH_2NH_2)_2H_2SO_4$ — $H_2SO_4 (NH_2 \cdot NH_2 \cdot)_2 H_2SO_4$

या

$NH_2 . NH_2 . H_2SO_4$

अमोनियम हाइड्रौक्साइड के समान हाइड्रैज़ीन क्षार $NH_2 \cdot NH_2H_2O$ $(NH_2\ NH_3OH)$ और $H_2O.NH_2 . NH_2 . H_2O$ या $(NH_2.NH_2) \cdot (H_2O)_2$ है। साधारण **हाइड्रैज़ीन सलफेट** $(NH_2 . NH_2)_2 H_2SO_4$ है। इसके लवणों से विलयनों में आयन निम्न प्रकार मिलती हैं—

$$NH_2 . NH_2 . 2HCl \rightleftharpoons NH_2 . NH_2 . HCl + HCl$$
$$\rightleftharpoons NH_2 . NH_3^+ + 2Cl^- + H^+$$

हाइड्रैज़ीन के द्विगुण लवण जैसे $ZnCl_2 . NH_2\ NH_2 . 2HCl$ भी ज्ञात हैं।

हाइड्रैज़ीन प्रबल अपचायक है जैसा कि निम्न प्रतिक्रियाओं से स्पष्ट है—

(१) क्षारीय ताम्र लवणों को लाल क्यूप्रस ऑक्साइड में परिवर्त्तित करता है—

$$4CuO + N_2H_4 = 2Cu_2O + 2H_2O + N_2$$

(२) स्वर्ण क्लोराइड के विलयन से स्वर्ण मुक्त कर देता है-

$$4AuCl_3 + 3N_2H_4 = 3N_2 + 12HCl + 4Au$$

(३) प्लैटिनिक क्लोराइड के विलयन से प्लैटिनम धातु मिलती है--

$$PtCl_4 + N_2H_4 = Pt + N_2 + 4HCl$$

(४) रजत नाइट्रेट के विलयन से चाँदी मुक्त होती है--

$$2AgNO_3 + N_2H_4 = 2NO_2 + 2Ag + N_2 + 2H_2O$$

(५) यह फेरिक लवणों को फेरस में परिणत करता है--

$$4FeCl_3 + N_2H_4 = 4FeCl_2 + N_2 + 4HCl$$

(६) यह आयोडेटों को आयोडाइड में परिणत करता है--

$$2KIO_3 + 3N_2H_4 = 2KI + 3N_2 + 6H_2O$$

अथवा हाइड्रैज़ीन सलफेट से—

$$2KIO_3 + 3N_2H_4.\ H_2SO_4 = 2HI + 2KHSO_4 + H_2SO_4 + 6H_2O + 3N_2$$

कार्बनिक रसायन में फेनिल हाइड्रैज़ीन, $C_6H_5\ NH.\ NH_2$, का बड़ा उपयोग है। इसकी सहायता से एलडीहाइड और कीटोन हाइड्रैज़ीन देते हैं--

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C = O \rightarrow \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C = N.\ NH.\ C_6H_5$$

शर्कराओं के साथ ओसेज़ोन (osazone) बनते हैं जिनका बड़ा महत्व है।

हाइड्रैज़ोइक ऐसिड, (Hydrazoic acid) या एज़ो-इमाइड (azo-imide), N_3H--सन् १८६० में कार्बनिक यौगिकों से कुर्टियस (Curtius) ने इसे पहले पहल तैयार किया। यह हाइड्रैज़ीन को सावधानी से उपचित करने पर बनता है। उपचयन या तो नाइट्रिक ऐसिड द्वारा किया जा सकता है, या हाइड्रोजन परौक्साइड द्वारा—

$$3N_2H_4 + 5O = 2N_3H + 5H_2O$$

जिस प्रकार अमोनियम नाइट्राइट को गरम करने पर नाइट्रोजन मिलता है, उसी प्रकार हाइड्रैज़ीन नाइट्राइट को गरम करने पर हाइड्रैज़ोइक ऐसिड मिलता है। हाइड्रैज़ीन हाइड्रोक्लोराइड और सोडियम नाइट्राइट के साथ यह प्रतिक्रिया की जा सकती है--

$$NaNO_2 + NH_2NH_2.HCl = NH_2.NH_2.HNO_2 + NaCl$$
$$NH_2 . NH_2 . HNO_2 = N_3H + 2H_2O$$

नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड और हाइड्रैज़ीन लवण (बैंज़ीन विलयन में) के योग से भी हाइड्रैज़ोइक ऐसिड़ मिलता है—

$$NH_2 . NH_2 + NCl_3 = N_3H + 3HCl$$

यदि एथिल या एमिल नाइट्राइट को हाइड्रैज़ीन और क्षार के साथ गरम किया जाय तो **सोडियम ऐज़ाइड**, N_3Na, बनता है—

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_5NO_2 + NH_2.NH_2 = C_2H_5OH + H_2O + N_3H \\ N_3H + NaOH = Na_3Na + H_2O \end{array}\right\}$$

यदि रजत नाइट्राइट के सान्द्र विलयन में हाइड्रैज़ीन छोड़ा जाय तो **रजत ऐज़ाइड** (azide), N_3Ag, का दहीदार अवक्षेप आवेगा—

$$AgNO_2 + NH_2 .NH_2 = N_3Ag + 2H_2 O$$

सन् १८६२ में विसलीसीनस (Wislicenus) ने अकार्बनिक पदार्थों से पहले पहल इस प्रकार हाइड्रैज़ोइक ऐसिड तैयार किया—

सोडियम और शुष्क अमोनिया के योग से १५०°—२५०° पर सोडामाइड, $NaNH_2$, बना। सोडामाइड और नाइट्रस ऑक्साइड के योग से १६०° पर सोडियम ऐज़ाइड मिला। सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ स्रवण करने पर इससे हाइड्रैज़ोइक ऐसिड मुक्त हुआ—

$$2Na + 2NH_3 = 2Na.NH_2 + H_2$$
$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2 O$$
$$NaN_3 + H_2 SO_4 = NaHSO_4 + N_3H$$

निर्जल हाइड्रैज़ोइक ऐसिड नीरंग द्रव है जिसका द्रवणांक—८०° और क्वथनांक ३७° है। इसमें तीक्ष्ण दुर्गन्ध होती है। यह जोखमदार विस्फोटक है। यह पानी में शीघ्र घुल जाता है, और लगभग १ प्रतिशत मात्रा निम्न प्रकार आयन देती है—

$$N_3H \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$$

इसका विलयन त्वचा पर व्रण देता है। इस जलीय विलयन में लोहा, जस्ता, ताँबा और ऐल्यूमीनियम धातुयें घुल जाती हैं। घुलने पर हाइड्रोजन और अमोनिया दोनों निकलते हैं—

$$2N_3H+Zn=Zn\ (N_3)_2+H_2$$
$$N_3H+6H=NH_3+N_2H_4$$

इसके लवण फेरिक क्लोराइड के साथ खूनी रंग देते हैं (जैसा कि थायोसायनेट के साथ)

हाइड्रैज़ोइक ऐसिड में अपचायक और उपचायक दोनों गुण हैं—

(१) सोडियम संरस या आर्सेनिक के योग में यह स्वयं अपचित होकर हाइड्रैज़ीन देता है, और कभी कभी अमोनिया भी। आर्सेनिक उपचित होकर आर्सीनियस ऑक्साइड हो जाता है—

$$N_3H+2As+3H_2O=As_2O_3+NH_3+N_2H_4$$

(२) यह पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन का अपचयन करता है। प्रतिक्रिया में नाइट्रोजन मिलता है—

$$2N_3H+O\ \rightarrow\ 3N_2+H_2O$$

इसी प्रकार की प्रतिक्रिया नाइट्रस ऑक्साइड के भी साथ है—

$$N_3H+OH.NO=N_2+N_2O+H_2O$$

संगठन—पहले हाइड्रैज़ोइक ऐसिड निम्न प्रकार लिखा जाता था—

$$\begin{matrix} N \diagdown \\ \| \quad > N-H \\ N \diagup \end{matrix}$$

पर क्योंकि इसके अपचयन से अमोनिया और हाइड्रैज़ीन दोनों साथ साथ बनते हैं, थीले (Thiele) ने इसे इस प्रकार लिखना उचित समझा—

$$N\equiv N=NH, \text{ या } N \leftleftarrows N=NH$$

$$\downarrow$$

$$H-N\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown H\end{matrix} + NH_2.NH_2$$

एक्सरश्मियों के चित्र से भी यह स्पष्ट है कि हाइड्रैज़ोइक ऐसिड में तीनों नाइट्रोजन एक पंक्ति में हैं। इसकी आयन को निम्न प्रकार चित्रित करते हैं—

$$[\ N \leftleftarrows N \rightrightarrows N\ ]^- \text{ या } [\ :\dot{\underset{\cdot}{N}}::\ddot{N}::\dot{\underset{\cdot}{N}}:\ ]^-$$

नाइट्रोजन के ऑक्साइड—नाइट्रोजन के ६ ऑक्साइड पाये जाते हैं।

नाइट्रस ऑक्साइड	$N_2 O$
नाइट्रिक ऑक्साइड	NO
द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड	$N_2 O_3$
नाइट्रोजन परौक्साइड	NO_2
नाइट्रोजन पंचौक्साइड	$N_2 O_5$
नाइट्रोजन त्रिऑक्साइड	NO_3

ऑक्साइडों का ऋणाणु संगठन—नाइट्रोजन के परमाणु में ७ ऋणाणु हैं जिनमें से २ तो पहली कक्षा में हैं, और दूसरी कक्षा में ५ हैं। दूसरी कक्षा वाले ५ ऋणाणु ही यौगिक बनाने में सहायक होते हैं। इसी प्रकार ऑक्सीजन में कुल ८ ऋणाणु हैं, जिनमें से २ तो भीतरी कक्षा में हैं, और शेष ६ बाहरी कक्षा में। ये बाहरी कक्षा वाले ६ ऋणाणु ही यौगिक बनाने वाले हैं।

किस यौगिक में कितने बन्धन (bond) हैं, यह हम इस आधार पर निकाल सकते हैं कि (१) प्रत्येक बन्धन दो ऋणाणुओं के एक युग्म (:) से बनता है, (२) प्रत्येक परमाणु के चारो ओर ८ ऋणाणुओं का अष्टक पूरा होना चाहिये। नीचे के उदाहरणों से यह बात स्पष्ट हो जायगी। यह बात याद रखनी चाहिये कि जिन यौगिकों में ऋणाणुओं की संख्या विषम होती है, उनमें बन्धनों की संख्या पूरी पूरी नहीं निकलती। जो एकाकी ऋणाणु (lone pair) रह जाता है उसके कारण यौगिक अनुचुम्बकीय (paramagnetic) होता है।

नाइट्रस ऑक्साइड, N_2O—संयोज्यता के लिये २ नाइट्रोजनों से २×५=१० ऋणाणु, और १ ऑक्सीजन से ६ ऋणाणु मिले। योग १० + ६ = १६। इस ऑक्साइड में परमाणुओं की संख्या २+१=३ है। यदि प्रत्येक परमाणु का अष्टक अलग अलग पूरा हो तो ८×३ = २४ ऋणाणु चाहिये। पर ऋणाणु केवल १६ हैं, अतः २४ – १६ = ८ ऋणाणुओं की कमी है। एक बन्धन के लिये २ ऋणाणु चाहिये। अतः ८ ऋणाणुओं में ४ बन्धन हुये।

इस लिए नाइट्रस ऑक्साइड का संगठन इस प्रकार हुआ।

$$N=N=O \quad \text{या} \quad N\equiv N \rightarrow O$$

$$:\ddot{N}::N::\ddot{O}: \quad \text{या} \quad :N:::N:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

इसका अणु यदि गोलीय हो तो एक्स-रश्मि के मापन द्वारा गोले का व्यास ३·३२Å होना चाहिये, पर एक्स रश्मि से पता चलता है कि अणु

गोला नहीं, प्रत्युत दंडिकावत् है। अतः स्पष्टतः तीनों परमाणु एक पंक्ति में हैं, जैसा कि ऊपर के सूत्र से स्पष्ट है।

नाइट्रिक ऑक्साइड, NO—संयोज्यता वाले ५ ऋणाणु नाइट्रोजन से मिले और ६ ऑक्सीजन से। योग ५+६=११। परमाणुओं की संख्या २ है, अतः अलग अलग अष्टकों के लिये १६ ऋणाणु चाहिये अतः कमी १६ – ११ = ५ ऋणाणुओं की है। प्रत्येक बन्धन के लिये २ ऋणाणुओं का युग्म चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या ½×५ = २½, अर्थात् २ बन्धन तो युग्म वाले हैं, और एक एकाकी-ऋणाणु है। एकाकी ऋणाणु होने के कारण यह यौगिक अनुचुम्बकीय है। इसका संगठन इस प्रकार है—

N=O या :N̈::Ö·

द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, N_2O_3—२ नाइट्रोजनों से २×५=१० ऋणाणु संयोज्यता के लिये, और ३ ऑक्सीजनों से ३×६=१८ ऋणाणु मिले। योग १०+१८=२८। परमाणुओं की संख्या २+३=५ है। अलग अलग अष्टक पूरे होने के लिये ४० ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (४०–२८) = ६। अतः इसका संगठन निम्न हुआ—

```
          O                     :Ö:
          ↑
O = N — N = O    या   :Ö::N̈:N̈::Ö:  अथवा  :Ö::N̈:Ö:N̈::Ö:
          या                                     ..
O = N — O — N = O
```

वाष्प घनत्व के आधार पर इस ऑक्साइड का सूत्र N_2O_3 नहीं, बल्कि N_4O_6 है। अतः बन्धनों की संख्या १२ हुई। इसे निम्न रूपों से चित्रित कर सकते हैं—

```
           O                        :Ö:
           |
   O = N — N — O             :Ö: :N: N̈:Ö:
       |   |        अथवा      :Ö :N: N: :O:
   O — N — N = O                  :Ö:
       |
       O
      या
 O — N — O — N = O          : Ö : N̈ : Ö : N : : Ö :
     |       |       अथवा
 O = N — O — N — O          : O : : N̈ : Ö : N̈ : Ö :
```

नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2—**और चतुःऑक्साइड,** N_2O_4—परौक्साइड NO_2 में संयोज्यता के लिये ऋणाणुओं का योग = ५ + ६ × २ = १७। परमाणुओं की संख्या ३ है अतः बन्धनों की संख्या = ½(८ × ३ – १७) = ३½। स्पष्टतः इसमें एकाकी-ऋणाणु १ है। यह अनुचुम्बकीय हुआ। इसकी रचना निम्न प्रकार चित्रित की जा सकती है—

O—N=O या :Ö:N::Ö:

नाइट्रोजन चतुःऑक्साइड, N_2O_4, में ऋणाणुओं का योग ५ × २ + ६ × ४ = ३४ है। परमाणु ६ हैं अतः बन्धनों की संख्या ½ (६ × ८ – ३४) = ७ हुई। इसमें कोई एकाकी ऋणाणु नहीं है अतः यह प्रतिचुम्बकीय (diamagnetic) है। इसे निम्न प्रकार चित्रित करेंगे—

O=N—O
|
O—N=O

या

:Ö::N:Ö:
:Ö:N::Ö:

नाइट्रोजन पंचौक्साइड, N_2O_5—इसमें संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या का योग ५ × २ + ६ × ५ = ४० है। कुल ७ परमाणु हैं। अतः बन्धनों की संख्या = ½(७ × ८ – ४०) = ८। इसे निम्न प्रकार चित्रित करेंगे—

O—N—O—N—O
‖ ‖
O O

या

:Ö:N:Ö:N:Ö:
:Ö Ö:

यह भी प्रतिचुम्बकीय है क्योंकि इसमें कोई एकाकी ऋणाणु नहीं है।

नाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, NO_3—इसमें संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या का योग ५ + ६ × ३ = २३ है। कुल ४ परमाणु हैं। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (४ × ८ – २३) = ४½ है। एकाकी ऋणाणु एक है अतः यह अनुचुम्बकीय है—

O—O—O
\ /
N

या O=N⁻O—O⁻ अथवा :Ö::N:Ö:Ö:

नाइट्रस ऑक्साइड, N_2O—सन् १७७२ में प्रीस्टले (Priestley) ने नाइट्रिक ऑक्साइड और लोहे के बुरादे के योग से इसे बनाया था। क्योंकि प्रतिक्रिया में आयतन का संकोचन होता है, अतः इसका नाम "कम हुई नाइट्रस हवा" (diminished nitrous air) रक्खा गया। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$2NO + Fe + H_2O = N_2O + Fe(OH)_2$$

सन् १७९९ में डेवी (Davy) ने इसे अमोनियम नाइट्रेट को गरम करके (२५५° तक) बनाया, और इसकी विस्तृत मीमांसा की—

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

अमोनियम सलफेट और सोडियम नाइट्रेट के मिश्रण को भी गरम करके इसे बना सकते हैं। विनिमय द्वारा पहले अमोनियम नाइट्रेट बनता है, जो बाद को विभक्त हो जाता है।

सजल नाइट्रिक ऑक्साइड को सलफाइटों या गन्धक द्विऑक्साइड द्वारा अपचित करके भी नाइट्रस ऑक्साइड बनाया जा सकता है।

$$2NO + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + N_2O$$

जस्ते और हलके नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से भी बनता है—

$$10HNO_3 + 4Zn = 4Zn(NO_3)_2 + 5H_2O + N_2O$$

नाइट्रस ऑक्साइड गैस को "हँसाने वाली गैस" (laughing gas) भी कहते हैं। यह नीरंग गैस है, और इसमें मीठा स्वाद और अच्छी गन्ध होती है। इससे हलकी सी मूर्च्छना आ जाती है। दाँत उखाड़ने वाले चिकित्सक इसका उपयोग करते हैं। इसमें उत्तेजना और मूर्च्छना दोनों के गुण विद्यमान हैं। दाँत के रोगी इसके सूँघने के बाद हँसने तो नहीं लगते, पर कभी कभी आवेश में आकर चिकित्सक को मार बैठते हैं। ईथर या क्लोरोफ़ार्म के साथ मिला कर मूर्च्छना के लिये इसका शल्य कर्म में प्रयोग किया जाता है।

यह गैस पानी में कुछ विलेय है—

तापक्रम	०°	१०°	२०°	३०°	
विलेयता	१·३०६	०·९२	०·६७	०·५२	आयतन

१ आयतन पानी में

एलकोहल में यह अधिक घुलता है। इसके जलीय विलयन का लिटमस पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता, अतः इसे हाइपोनाइट्रस ऐसिड का एनहाइड्राइड नहीं कहा जा सकता। ($H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O$)।

−९०° तक ठंडा किये जाने पर (अथवा 0° पर ३० वायुमंडल दाब पर) यह द्रवीभूत हो जाता है। यह नीरंग द्रव है जिसका क्वथनांक −८८·७° है। द्रव−१०२° पर ठोस हो जाता है।

रक्ततप्त किये जाने पर नाइट्रस ऑक्साइड विभक्त होकर नाइट्रोजन देता है—

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 .$$

अतः यह भस्मीकरण या जलने में कुछ सहायक होता है (हवा से अधिक पर ऑक्सीजन से कम)। रक्ततप्त ताँबे पर प्रवाहित करने पर भी यह विभक्त हो जाता है—

$$Cu + N_2O = CuO + N_2 .$$

नाइट्रिक ऑक्साइड, NO—(१) सन् १७७२ में प्रीस्टले (Priestley) ने इस गैस की पहले पहले समीक्षा की। उसने इसका नाम "नाइट्रस-एयर" रक्खा था। इसे उसने हलके नाइट्रिक ऐसिड और ताँबे या पारे के योग से बनाया था—

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

एक फ्लास्क में ताँबे का छीजन लो और फिर थिसेल फनेल द्वारा थोड़ा थोड़ा नाइट्रिक ऐसिड (१ भाग सान्द्र ऐसिड में एक भाग पानी) डालो। पहले तो भूरी भापें निकलेंगी जो नाइट्रोजन परौक्साइड की हैं। यह परौक्साइड नाइट्रिक ऑक्साइड और हवा के ऑक्सीजन के योग से बनता है। $2NO + O_2 = 2NO_2$। भूरी भापों के निकलने के बाद फिर नीरंग गैस निकलेगी जो पानी पर इकट्ठी की जा सकती है, क्योंकि यह पानी में कम विलेय है।

(२) यह नाइट्रिक ऑक्साइड फेरस सलफेट के विलयन के साथ भूरा-काला सा विलयन देता है जो $FeSO_4.NO$ का है। इस काले विलयन को गरम करने पर शुद्धनाइट्रिक ऑक्साइड मिलता है।

(३) पोटैसियम नाइट्रेट, फेरस सलफेट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड को साथ साथ गरम करने पर पहले तो उपर्युक्त काला विलयन $FeSO_4.NO$, मिलता है, पर और अधिक गरम करने पर नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है।

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

(४) फेरस क्लोराइड (लोहे और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से), हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और सोडियम नाइट्रेट को गरम करने पर भी नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$3FeCl_2 + NaNO_3 + 4HCl = 3FeCl_3 + NaCl + 2H_2O + NO \uparrow$$

(५) सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड, पारा और सोडियम नाइट्रेट को साथ साथ गरम करने पर शुद्ध नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$
$$2HNO_3 + 6Hg + 3H_2SO_4 = 3Hg_2SO_4 + 4H_2O + NO \uparrow$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग नाइट्रेट या नाइट्राइट के परिमापन में किया जाता है।

(६) पोटैसियम नाइट्राइट और पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयनों को हलके ऐसीटिक ऐसिड के विलयन में डालने पर भी शुद्ध नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$K_4Fe(CN)_6 + KNO_2 + 2CH_3COOH$$
$$= K_3Fe(CN)_6 + 2CH_3COOK + H_2O + NO \uparrow$$

(७) नाइट्रस ऐसिड और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के योग से (KI, $NaNO_2$ और सलफ्यूरिक ऐसिड से) भी नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$2OHNO + 2HI = 2NO + I_2 + 2H_2O$$

नाइट्रिक ऑक्साइड नीरंग गैस है। हवा के योग से यह फौरन नाइट्रोजन परौक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

यह गैस हवा की अपेक्षा थोड़ा भारी है (१'०३८ गुना)। यह बहुत नीचे के तापक्रमों पर ही द्रव हो पाती है। इसका द्रवणांक—१६०'६° और क्वथनांक—१५०'२° है (चरम तापक्रम—९६°, चरम दाब ६४ वायु मंडल)। यह पानी में कम विलेय है।

तापक्रम	०°	३०°	६०°	
	०'०७४	०'०४०	०'०२९५	आयतन

(विलेयता १ आयतन पानी में)

जैसा कहा जा चुका है, यह फेरस सलफेट विलयन में अच्छी तरह विलेय है। $FeSO_4.NO$ रूप का काला विलयन बनता है। फेरस क्लोराइड

के विलयन में $FeCl_2.NO$ बनता है। ताम्र सलफेट और निकेल, कोबल्ट और मैंगनीज के यौगिक भी इसे घोल कर कुछ वैसे ही यौगिक बनाते हैं।

नाइट्रिक ऑक्साइड ऊँचे तापक्रमों पर ही विभाजित होता है—

$$2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2 + ४३.४४ \text{ केलॉरी।}$$

इस प्रतिक्रिया से स्पष्ट है कि तापक्रम जितना ऊँचा होगा, साम्य मिश्रण में उतनी ही नाइट्रिक ऑक्साइड की मात्रा अधिक होगी। ५००° के नीचे प्रतिक्रिया इतनी धीमी है कि कभी साम्य स्थापित ही नहीं हो पाता। इसी लिए नाइट्रिक ऑक्साइड इतना स्थायी प्रतीत होता है। १५००° के निकट गैस लगभग पूर्णतः विभक्त हो जाती है, क्योंकि साम्य शीघ्र स्थापित होता है। ३०००° के निकट साम्य बायीं ओर को खिसकता है और लगभग ५–६ प्रतिशत नाइट्रिक ऑक्साइड साम्यावस्था में बराबर रहता है।

वायुमंडल के नाइट्रोजन के स्थिरीकरण या निग्रहण (fixation of nitrogen) में इस प्रतिक्रिया के इन गुणों का ध्यान रक्खा जाता है।

नाइट्रिक ऑक्साइड ज्वालाओं के जलने में सहायक नहीं है। पर जलता हुआ फॉसफोरस या दहकता कोयला इस गैस में जलता रहता है क्योंकि इसके संपर्क से नाइट्रिक ऑक्साइड विभक्त हो जाता है; और जो ऑक्सीजन मुक्त होता है, वह जलने में सहायक है—

ताँब को इस गैस में गरम किया जाय तो यह उपचित होकर क्यूप्रिक ऑक्साइड हो जाता है—

$$2Cu + 2NO = 2CuO + N_2$$

नाइट्रिक ऑक्साइड का परिस्थिति के अनुसार अपचयन भी हो सकता है और उपचयन भी। जब उपचयन होता है, तो यह गैस नाइट्रोजन परौक्साइड या नाइट्रिक ऐसिड में परिणत हो जाती है। नाइट्रोजन परौक्साइड तो हवा के संसर्ग से ही बन जाता है। नाइट्रिक ऐसिड बनने के कुछ उदाहरण नीचे दिये जाते हैं--

(१) आयोडीन का हलका विलयन नाइट्रिक ऑक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में परिणत कर देता है—

$$3I_2 + 4H_2O + 2NO = 2HNO_3 + 6HI$$

(२) पोटैसियम परमैंगनेट के अम्लीय विलयन में नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित करने पर भी नाइट्रिक ऐसिड बनता है—

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$
$$2NO + H_2O + 3O = 2HNO_3$$

अथवा—

$$6KMnO_4 + 9H_2SO_4 + 10NO = 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O + 10HNO_3$$

नाइट्रिक ऑक्साइड का अपचयन होने पर यह नाइट्रोजन या नाइट्रस ऑक्साइड बनता है, और कभी कभी अमोनिया भी।

(१) ताँबे के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन बनता है—

$$2Cu + 2NO = 2CuO + N_2$$

(२) सलफ्यूरस ऐसिड के योग से नाइट्रस ऑक्साइड बनता है—

$$2NO + H_2SO_3 = N_2O + H_2SO_4$$

(३) नाइट्रिक ऑक्साइड और हाइड्रोजन का मिश्रण प्लैटिनम श्याम या अन्य उत्प्रेरकों पर प्रवाहित किया जाय, तो अमोनिया बनेगी—

$$2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O$$

(४) पोटैसियम हाइड्रौक्साइड के सान्द्र विलयन में यदि यह गैस प्रवाहित की जाय तो नाइट्राइड और नाइट्रस ऑक्साइड बनते हैं—

$$2KOH + 4NO = 2KNO_2 + N_2O$$

नाइट्रिक ऑक्साइड क्लोरीन या ब्रोमीन से संयुक्त होकर नाइट्रोसिल क्लोराइड या नाइट्रोसिल ब्रोमाइड बनता है—

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$
$$2NO + Br_2 = 2NOBr$$

द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, N_2O_3— यह अस्थायी यौगिक है जो नाइट्रोजन परौक्साइड और नाइट्रिक ऑक्साइड को मिलाने पर बनता है—

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$$

यदि दोनों गैसों का मिश्रण —३०° तक ठंढा किया जाय तो नीला द्रव मिलता है। नाइट्रिक ऐसिड (१.५ घनत्व) और आर्सीनियस ऑक्साइड के योग से भी यह बनता है—

$$As_2O_3 + 2HNO_3 = N_2O_3 + 2HAsO_3.$$

प्रतिक्रिया यदि उग्र हो तो मिश्रण को ठंढा कर लेना चाहिये।

५N या ६N– नाइट्रिक ऐसिड (घनत्व १·१७) और ताँबे के योग से भी यह त्रिऑक्साइड बनता है--

$$2Cu + 6HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O + N_2O_3$$

यह स्मरण रहे कि इस प्रकार की प्रतिक्रियाओं में नाइट्रिक ऑक्साइड और नाइट्रोजन परौक्साइड का वस्तुतः मिश्रण प्राप्त होता है। यह मिश्रण जब ठंढा करके द्रवीभूत किया जाता है, तभी द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड बनता है। हवा के साधारण तापक्रम पर यह त्रिऑक्साइड ६७% विभक्त रहता है—

$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO$$

त्रिऑक्साइड का क्वथनांक—२° है। —२१° के नीचे के तापक्रमों पर यह परौक्साइड और नाइट्रिक ऑक्साइड में विभक्त नहीं होता।

साधारण तापक्रम पर इस गैस में निम्न ऑक्साइडों के मिश्रण होते हैं --N_2O_3, N_4O_6, NO, NO_2, और N_3O_4।

मिश्रण होने के कारण स्वभावतः यह गैस पानी के योग से नाइट्रस और नाइट्रिक ऐसिड दोनों देती है (नाइट्रिक ऑक्साइड अविलेय बना रहता है। शुष्क कास्टिक पोटाश में शोषित होकर यह गैस केवल पोटैसियम नाइट्राइट देती है--

$$2KOH + N_2O_3 = 2KNO_2 + H_2O$$

नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2, और नाइट्रोजन चतुः ऑक्साइड, N_2O_4—नाइट्रेट, नाइट्राइट और अम्लों के योग से जो भूरी वाष्पें निकलती हैं, उनसे तो हमारा परिचय बहुत पुराना है। प्रत्येक सुनार जो सोना चाँदी के काम में शोरे के तेजाब का प्रयोग करता है, इन वाष्पों से परिचित है। सन् १८१६ में गे लूसाक (Gay Lussac) ने इस गैस की शुद्ध रचना प्रमाणित की।

चित्र ६१—नाइट्रोजन परौक्साइड

(१) यह कहा जा चुका है कि यह गैस नाइट्रिक ऑक्साइड और हवा के संपर्क से बनती है—

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

वस्तुतः १४०° तापक्रम के नीचे नाइट्रोजन परौक्साइड के अधिकांश अणु गुणित रहते हैं। इस गुणित यौगिक का नाम नाइट्रोजन चतुः ऑक्साइड, N_2O_4, है—

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

(२) सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड और ताँबे (या बिसमथ) के योग से गरम करने पर नाइट्रोजन परौक्साइड बनता है (प्रीस्टले)—

$$Cu + 4HNO_3 = Cu\ (NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

(३) सोडियम नाइट्राइट पर नाइट्रिक ऐसिड के प्रभाव से भी यह बनता है—

$$NaNO_2 + 2HNO_3 = NaNO_3 + H_2O + 2NO_2$$

(४) कठोर कांचकी नली में लेड नाइट्रेट (या किसी भी भारी धातु के नाइट्रेट) को गरम करने पर भी जो भूरी भापें निकलती हैं, वे इसी परौक्साइड की हैं और कुछ ऑक्सीजन भी निकलता है। धातु का ऑक्साइड बच रहता है।

$$2Pb\ (NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

नाइट्रोजन परौक्साइड को बर्फ और नमक के मिश्रण में प्रवाहित करके पीला द्रव प्राप्त हो सकता है (चित्र ६१)।

(५) नाइट्रिक ऑक्साइड और नाइट्रोजन परौक्साइड के मिश्रण (N_2O_3) पर नाइट्रिक ऐसिड (और फॉसफोरस पंचौक्साइड) की प्रतिक्रिया से यह गैस आसानी से मिलती है। यह मिश्रण तो जैसा ऊपर कहा जा चुका है आर्सीनियस ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनता है।

$$N_2O_3 + 2HNO_3 \rightleftharpoons 2N_2O_4 + H_2O$$

(६) नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड को पोटैसियम नाइट्रेट के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन परौक्साइड बहुत आसानी से बनता है—

$$SO_2\begin{cases}OH\\O.NO\end{cases} + KNO_3 = SO_2\begin{cases}OH\\OK\end{cases} + N_2O_4$$

धूमवान नाइट्रिक-ऐसिड में सलफर द्विऑक्साइड प्रवाहित करके लेई ऐसा नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है। इसमें शुष्क पोटैसियम नाइट्रेट छोड़ कर गरम करना चाहिये। गैस को ठंढा करके इकट्ठा करना चाहिये।

नाइट्रोजन परौक्साइड भूरी गैस है। इसका रंग गरम करने पर चटक होता जाता है। यह अन्तर निम्न प्रकार विघटन होने के कारण है—

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

नाइट्रोजन परौक्साइड का वाष्पघनत्व भिन्न भिन्न तापक्रमों पर मालूम कर लेने पर यह अनुमान लगाया जा सकता है* कि इसमें कितने प्रतिशत अणु NO_2 है और कितने N_2O_4। हाइड्रोजन की अपेक्षा से यह वाष्प घनत्व नीचे दिया जाता है।

---

* (१) आयतन की दृष्टि से प्रतिशतता इस प्रकार निकालते हैं—मान लो कि ११·२ लीटर गैस में य लीटर NO_2 के हैं और ११·२–य N_2O_4 के।

हाइड्रोजन की अपेक्षा से जो वाष्पघनत्व दिया है, वह ११·२ लीटर गैस का "भार" है।

NO_2 का अणुभार ४६ और N_2O_4 का ६२ है। अतः २२·४ लीटर NO_2 का भार ४६, और २२·४ लीटर N_2O_4 का भार ६२ है। य लीटर NO_2 का भार $= \frac{य \times ४६}{२२·४}$ है। ११·२–य लीटर N_2O_4 का भार $= \frac{(११·२-य)६२}{२२·४}$

$$\therefore \text{वाष्पघनत्व} = \frac{य \times ४६}{२२·४} + \frac{(११·२-य)६२}{२२·४} = \frac{४६\ (२२·४-य)}{२२·४}$$

आयतन की दृष्टि से प्रतिशतता NO_2 की (प्र) $= \frac{१००य}{११·२}$, अथवा य $= \frac{११·२प्र}{१००}$

$$\therefore \text{वाष्प घनत्व} = \frac{४६}{२२.४}\left(२२·४-\frac{११·२प्र}{१००}\right) = ४६\ (१-०·००५\ प्र)$$

$$\therefore प्र = २००\ \left(१-\frac{वा.\ घ.}{४६}\right)$$

(२) भार की दृष्टि से प्रतिशतता निकालना और आसान है।

तापक्रम	वाष्पघनत्व (H = १)	NO_2 प्रतिशत	
		आयतन से	भार से
२६.७°	३८.२	३४.०	२०.१
६०.२°	३०.०	६६.८	५२.८
१००.१°	२४.२	६४.८	८६.३
१३५.०°	२३.०५	६८.८	६६.१
१४०.०°	२२.६६	६६.२	१००

१३५°–१४०° तापक्रम के ऊपर और गरम करने पर घनत्व कुछ और कम होता है। १४०° के निकट लगभग शत प्रतिशत गैस नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2, है, शुद्ध NO_2 का घनत्व २३ होना चाहिये। शुद्ध N_2O_4 का घनत्व इसका दुगुना (४६) होता है। सारणी में दिये गये तापक्रमों पर घनत्व २२ और ४४ के ही बीच की कोई संख्या है।

प्रतिक्रियायें—

(१) नाइट्रोजन परौक्साइड न तो जलता है, और न जलने में

सर्वयोग $\frac{४६ (२२\cdot४–य)}{२२.४}$ में $NO_2 = \frac{य \times ४६}{२२\cdot४}$; अर्थात् २२·४–य में य।

$$\text{अतः } १०० \text{ में } \frac{१०० \text{ य}}{२२\cdot४–\text{य}}$$

$$\therefore \text{ प्रतिशतता } = \frac{१०० \text{ य}}{२२\cdot४–\text{य}}$$

$$\text{वा. घ.} = \frac{४६ (२२\cdot४–\text{य})}{२२\cdot४} = ४६ - \frac{४६ \text{ य}}{२२\cdot४}$$

$$\therefore \text{ य} = \left(\frac{४६–\text{वा. घ.}}{४६}\right) २२\cdot४$$

$$= २२\cdot४ – \frac{\text{वा. घ. } २२\cdot४}{४६}$$

$$\therefore \text{ प्रतिशतता } = \frac{१०० \left(२२\cdot४ – \frac{\text{वा. घ.} \times २२\cdot४}{४६}\right)}{\frac{\text{वा. घ.} \times २२\cdot४}{४६}} = \left(\frac{४६००}{\text{वा. घ.}} - १००\right)$$

सहायक है। केवल जलता हुआ फॉसफोरस और दहकता कोयला, जो जलने पर उच्च तापक्रम देते हैं, इसमें जलते रहते हैं क्योंकि वे इसे विभक्त कर देते हैं।

$$N_2O_4 = N_2 + 2O_2$$
$$\therefore \quad N_2O_4 + 2C = N_2 + 2CO_2$$

(२) कार्बन एकौक्साइड इस गैस में जल कर स्वयं द्विऑक्साइड बनता है और इसे नाइट्रिक ऑक्साइड में परिणत कर देता है—

$$N_2O_4 + 2CO = 2CO_2 + 2NO$$

(३) सोडियम और सीशा भी इसी प्रकार प्रतिक्रिया करते हैं—

$$4Na + N_2O_4 = 2Na_2O + 2NO$$
$$2Pb + N_2O_4 = 2PbO + 2NO$$

(४) फेरस सलफेट या फेरस क्लोराइड के साथ यह स्थायी योगजात यौगिक $4FeSO_4.NO_2$ या $4FeCl_2.NO_2$ बनाता है (जैसे कि नाइट्रिक ऑक्साइड के साथ $FeSO_4.NO$)।

(५) पानी के संसर्ग से यह नाइट्रिक और नाइट्रस ऐसिड दोनों देता है—

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

फिर नाइट्रस ऐसिड विभक्त हो जाता है। यदि पानी न हो तो विभक्त होने की क्रिया इस प्रकार होती है--

$$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$

पर पानी के आधिक्य में नाइट्रस ऐसिड निम्न प्रकार विभक्त होगा—

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

इस प्रकार यदि नाइट्रोजन परौक्साइड को पानी में प्रवाहित करें तो अन्तिम फल यह होगा कि नाइट्रिक ऐसिड बनेगा और नाइट्रिक ऑक्साइड गैस निकलेगी—

$$3N_2O_4 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$$

नाइट्रिक ऐसिड के संश्लेषण में इस प्रतिक्रिया का महत्व है।

(६) उपर्युक्त प्रतिक्रियाओं के अनुसार ही, यदि नाइट्रोजन परौक्साइड को कास्टिक सोडा के विलयन में प्रवाहित किया जाय तो नाइट्राइट और नाइट्रेट दोनों बनेंगे और कुछ नाइट्रिक ऑक्साइड भी बनेगा।

$$N_2O_4 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

$$3N_2O_4 + 4NaOH = 4NaNO_3 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

अत स्पष्टतः क्षारों के विलयनों में नाइट्रोजन परौक्साइड को पूर्णतः शोषित नहीं किया जा सकता क्योंकि नाइट्रिक ऑक्साइड बहुत कम विलेय है।

२००° पर बेराइटा इस गैस में दहकने लगता है। बेरियम नाइट्रेट और नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$2BaO + 6NO_2 = 2Ba(NO_3)_2 + 2NO$$

चूने, या जस्ते के ऑक्साइड को इसके संपर्क में गरम करने पर भी ऐसी ही प्रतिक्रिया होती है। कभी कभी नाइट्रोजन भी निकलता है—

$$4CaO + 10NO_2 = 4Ca(NO_3)_2 + N_2$$

(७) नाइट्रोजन परौक्साइड सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में विलेय है और नाइट्रोसो-सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है।

$$2NO_2 + H_2SO_4 = HNO_3 + NO_2SO_3H$$

$$SO_2\langle{}^{OH}_{OH} \rightarrow SO_2\langle{}^{NO_2}_{HO}$$

सलफ्यूरिक ऐसिड   नाइट्रोसो-सलफ्यूरिक ऐसिड

(८) उपचायक होने के कारण यह पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन मुक्त कर देता है।

(९) नाइट्रोजन परौक्साइड का निम्न साम्य उल्लेखनीय है—

$$N_2O_4\,(\text{ठोस}) \rightleftharpoons N_2O_4\,(\text{द्रव}) \rightleftharpoons N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

−९·०४°   वाष्प   १४०°   ६२०°

२१·९०

नाइट्रोजन पंचौक्साइड, N_2O_5—(१) सन् १८४९ में डेविल (Deville) ने शुष्क रजत नाइट्रेट पर क्लोरीन की प्रतिक्रिया से इसे बनाया था—

$$4AgNO_3 + 2Cl_2 = 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2$$

(२) इसके बनाने की सबसे आसान विधि यह है कि जल रहित नाइट्रिक ऐसिड (१ भाग) पर फॉसफोरस पंचौक्साइड (२ भाग) की प्रति-

क्रिया की जाय। दोनों को ठंडे तापक्रम पर मिलाते हैं, और फिर ६०°–७०° तक गरम करते हैं। नाइट्रोजन पंचौक्साइड की वाष्पें उड़ती हैं, जिन्हें अच्छी तरह ठंढा करके पंचौक्साइड का पीला ठोस पदार्थ मिलता है।

$$P_2O_5 + 2HNO_3 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

(३) ठंढे किये हुये द्रव नाइट्रोजन चतुः ऑक्साइड में ओज़ोन प्रवाहित करने पर भी मणिभीय पंचौक्साइड बनता है—

$$N_2O_4 + O_3 = N_2O_5 + O_2$$

शुद्ध नाइट्रोजन पंचौक्साइड के सफेद जलग्राही मणिभ होते हैं, जो 0° के नीचे स्थायी है, पर हवा के तापक्रम पर विभक्त होने लगते हैं। विभक्त होने पर यह पीले पड़ जाते हैं—

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$$

ये मणिभ २६·५° पर पिघलते हैं, और पिघलने के साथ साथ विभक्त भी होते हैं। पिघलने पर काला भूरा द्रव मिलता है। ५०° पर इसमें से भूरी भापें (NO_2) निकलने लगती हैं। अगर मणिभ को यकायक गरम कर दिया जाय, तो इनमें विस्फोट होता है।

नाइट्रोजन पंचौक्साइड जल के योग से नाइट्रिक ऐसिड देता है इसीलिये इसे नाइट्रिक ऐनहाइड्राइड भी कहते हैं। प्रतिक्रिया में गरमी पैदा होती है।

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

फॉसफोरस और पोटैसियम द्रव पंचौक्साइड में थोड़ा सा गरम करने पर जलने लगते हैं।

द्रव पंचौक्साइड के उबलने पर भी कोयला इसे विभक्त नहीं कर पाता पर कोयला पहले जला लिया जाय, तो इसमें ज़ोरों से जलता रहता है।

$$2N_2O_5 + C = 2N_2O_4 + CO_2$$

गन्धक इसमें जल कर सफेद धूप देता है, जिसे ठंढा करने पर नाइट्रोसलफोनिक ऐनहाइड्राइड, $S_2O_5(NO_2)_2$, बनता है।

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में इस पंचौक्साइड को घोल कर ठंढा करने पर $N_2O_5 \cdot 2HNO_3$ के मणिभ मिलते हैं (द्रवणांक ५°)।

नाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, NO_3—नाइट्रोजन परौक्साइड और ऑक्सी-

जन के मिश्रण पर विद्युत् विसर्ग की प्रतिक्रिया से यह तैयार किया गया है। यह नीरंग ठोस पदार्थ है जो १४०° के नीचे ही स्थायी है।

नाइट्रोजन के ऑक्सि-ऐसिड—नाइट्रोजन के पाँच ऑक्सि-ऐसिड उल्लेखनीय हैं—

१. हाइपोनाइट्रस ऐसिड $H_2N_2O_2$.
५. हाइड्रोनाइट्रस ऐसिड H_2NO_2.
३. नाइट्रस ऐसिड HNO_2.
४. नाइट्रिक ऐसिड HNO_3.
५. परनाइट्रिक ऐसिड HNO_5.

हाइपोनाइट्रस ऐसिड, $H_2N_2O_2$—सन् १८७१ में डाइवर्स (Divers) ने सोडियम नाइट्राइट या नाइट्रेट के विलयन को सोडियम संरस से अपचित करके एक द्रव प्राप्त किया। शिथिल किये जाने पर यह द्रव रजत नाइट्रेट के साथ पीला अवक्षेप देता है। पहले तो यह अवक्षेप AgNO समझा जाता था, और जिस अम्ल का यह लवण है उसे डाइवर्स ने हाइपोनाइट्रस ऐसिड नाम दिया। बाद को पता चला कि यह अम्ल HNO नहीं, प्रत्युत इसका द्विगुण $H_2N_2O_2$ है।

(१) सोडियम नाइट्राइट और सोडियम संरस के साथ इस प्रकार प्रतिक्रिया होती है—

$$2NaNO_2 + 4H = Na_2N_2O_2 + 2H_2O$$

यह सोडियम हाइपोनाइट्राइट रजत नाइट्रेट के साथ शिथिल विलयन में सिलवर हाइपोनाइट्राइट का पीला अवक्षेप देता है—

$$Na_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = Ag_2N_2O_2 \downarrow + 2NaNO_3$$

सिलवर हाइपोनाइट्राइट के अवक्षेप को हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ खरल में पीसने पर हाइपोनाइट्रस ऐसिड मुक्त हो जाता है। अवक्षेप को छान कर अलग कर लेते हैं।

$$Ag_2N_2O_2 + 2HCl = H_2N_2O_2 + 2AgCl \downarrow$$

(२) नाइट्रस ऐसिड और हाइड्रौक्सिलेमिन की प्रतिक्रिया से भी हाइपोनाइट्रस ऐसिड देता है—

$$NH_2OH + OHNO = HON{:}NOH + H_2 .$$

(३) सलफाइट और नाइट्राइट के योग से भी हाइपोनाइट्राइट बनते हैं।

$$2NaNO_2 + 2Na_2SO_3 = 2Na_2SO_4 + Na_2N_2O_2$$

(४) सोडियम हाइड्रौक्सिलेमिन सलफोनेट, OH. NH (SO_3Na), और कास्टिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से भी सोडियम हाइपोनाइट्राइट बनता है—

$$2OH.NHSO_3Na + 4NaOH = Na_2N_2O_2 + 2Na_2SO_3 + 4H_2O$$

(५) यदि द्रव अमोनिया में सोडियम घोला जाय और फिर नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित किया जाय तो भी सोडियम हाइपोनाइट्राइट बनता है—

$$2Na + 2NO = Na_2N_2O_2$$

(६) पिरिडिन के सोडियम यौगिक को बैंज़ीन में छितरा कर यदि उसमें नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित करें, तब भी सोडियम हाइपोनाइट्राइट बनता है।

(७) पोटैसियम नाइट्रोसो सलफेट और सोडियम संरस के योग से भी यह बनता है—

$$(NO)_2 = SO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + 2Na = Na_2N_2O_2 + SO\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$$

इन सब विधियों से सोडियम हाइपोनाइट्राइट बनता है, जो रजत नाइट्रेट के योग से रजत हाइपोनाइट्राइट में परिणत किया जाता है। यदि जल रहित हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड को ईथर में घोलें, और फिर रजत हाइपोनाइट्राइट इसमें छोड़ें, तो हाइपोनाइट्रस ऐसिड का विलयन मिलेगा। शून्य में इसे उड़ाने पर मणिभीय हाइपोनाइट्रस ऐसिड मिलेगा।

शुद्ध हाइपोनाइट्रस ऐसिड के सफेद पत्र होते हैं। रगड़ खाने पर यह विस्फोट देता है। यह इतना निर्बल अम्ल है कि सोडियम कार्बोनेट के योग से बुदबुदाहट नहीं देता। हवा में रख छोड़ने पर धीरे धीरे निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$2H_2N_2O_2 + 3O_2 = 2HNO_3 + 2HNO_2$$

अकेले गरम किये जाने पर यह निम्न प्रतिक्रिया देता है—

$$H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O$$

अतः सोडियम हाइपोनाइट्राइट के विलयन को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर नाइट्रस ऑक्साइड गैस निकलती है जो सुलगती चिनगारी को प्रज्वलित कर देती है।

हाइपोनाइट्रस ऐसिड अपचायक है। पोटैसियम परमैंगनेट के योग से अम्लीय विलयन में यह नाइट्रिक ऐसिड बन जाता है—

$$5H_2N_2O_2 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4$$
$$= 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 10HNO_3 + 12H_2O$$

पर क्षारीय विलयनों में परमैंगनेट की प्रतिक्रिया से यह नाइट्राइट देता है—

$$\left.\begin{array}{l} 2KMnO_4 + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + 3O \\ H_2N_2O_2 + 2O = 2HNO_2 \\ 2HNO_2 + 2KOH = 2KNO_2 + 2H_2O \end{array}\right\}$$

अतः $4KMnO_4 + 3H_2N_2O_2 + 2KOH = 4MnO_2 + 6KNO_2 + 4H_2O$

हाइपोनाइट्रस ऐसिड का सूत्र HNO नहीं, प्रत्युत द्विगुण $H_2N_2O_2$ है, इसकी पुष्टि निम्न आधार पर होती है।

(१) इसका एथिल एस्टर $(C_2H_5)_2N_2O_2$, विभक्त होने पर एलकोहल, एलडीहाइड और नाइट्रोजन देता है, जिससे स्पष्ट है कि इसमें ऐज़ो समूह $-N=N-$ है—

$$C_2H_5.O—N=N—OC_2H_5 \text{ या } C_2H_5O—N=N—OCH_2CH_3$$
$$\downarrow$$
$$C_2H_5OH + N_2 + OCH.CH_3$$

यह एथिल हाइपोनाइट्राइट एथिल आयोडाइड और रजत हाइपोनाइट्राइट के योग से बनता है। इसका वाष्प-घनत्व भी यही बताता है कि इसका सूत्र $(C_2H_5.N.O.)_2$ है।

(२) हाइपोनाइट्रस ऐसिड का सूत्र द्विगुण होने से यह द्विभास्मिक अम्ल हो जाता है, अतः इसके लवण भी दो श्रेणियों के होने चाहिये, $KH.N_2O_2$ और $K_2N_2O_2$। ऐसा है भी। शिथिल बिन्दु $KH.N_2O_2$ स्थिति में ही आ जाता है।

(३) ऐसिड के विलयन का द्रवणांक भी बताता है कि इसका सूत्र द्विगुण है।

हाइड्रोनाइट्रस ऐसिड और हाइड्रोनाइट्राइट—H_2NO_2—द्रव अमोनिया में सोडियम घोल कर सोडियम नाइट्राइट से प्रतिक्रिया करने पर

सोडियम हाइड्रोनाइट्राइट, Na_2NO_2, बनता है। यह अस्थायी यौगिक है, और १००°-१३०° पर उग्रतापूर्वक विभक्त होता है। मुक्त ऐसिड, H_2NO_2, नहीं ज्ञात है।

नाइट्रस ऐसिड (Nitrous acid), HNO_2—यह अस्थायी एसिड है, और सुरक्षित नहीं रक्खा जा सकता। पर इसके लवण स्थायी हैं। द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, N_2O_3, और पानी के योग से ०° पर नाइट्रस ऐसिड निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार बनता है—

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

नाइट्राइटों के विलयन में हलका सलफ्यूरिक, हाइड्रोक्लोरिक या ऐसीटिक ऐसिड ही क्यों न डाला जाय, पहले तो नाइट्रस ऐसिड बनता है, पर यह एकदम विभक्त हो जाता है, और विलयन बुदबुदाने लगता है—

$$NaNO_2 + HCl = NaCl + HNO_2$$
$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$$

नाइट्रोजन परौक्साइड की भूरी वाष्पें निकलती हैं, विलयन का आरंभ में हलका नीला रंग पड़ जाता है क्योंकि N_2O_2 बनता है जिसका द्रवावस्था में चटक नीला रंग होता है। यदि इस नीले विलयन को क्लोरोफार्म के साथ हिलाया जाय तो यह नीला रंग क्लोरोफार्म में भी आ जाता है।

$$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$

बेरियम नाइट्राइट के विलयन में बर्फीला ठंढा हलका सलफ्यूरिक ऐसिड डाला जाय तो N।५ शक्ति का नाइट्रस विलयन तैयार हो सकता है। बेरियम सलफेट का अवक्षेप छान कर अलग कर डालना चाहिए—

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HNO_2$$

नाइट्रस ऐसिड का हलका विलयन ठंढे तापक्रम पर निम्न प्रतिक्रिया के आधार पर विभक्त होता है, जिसमें नाइट्रिक ऐसिड और नाइट्रिक ऑक्साइड बनते हैं—

$$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2NO + H_2O$$

नाइट्रस ऐसिड बड़ा सक्रिय यौगिक है। यह अपचयन और उपचयन दोनों ही परिस्थिति के अनुसार कर सकता है।

अपचयन प्रतिक्रिया—इस प्रतिक्रिया द्वारा नाइट्रस ऐसिड नाइट्रिक ऐसिड में परिणत होता है—

$$HNO_2 + O \rightarrow HNO_3$$

(१) इस प्रकार क्लोरीन के योग से निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$HNO_2 + Cl_2 + H_2O = HNO_3 + 2HCl$$

(२) इस तरह ब्रोमीन से भी—

$$HNO_2 + Br_2 + H_2O = HNO_3 + 2HBr$$

(३) पोटैसियम परमैंगनेट से इसी प्रकार—

$$\left.\begin{array}{l} 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O \\ 5O + 5HNO_2 = 5HNO_3 \end{array}\right\}$$

यह प्रतिक्रिया किसी भी नाइट्राइट के साथ की जा सकती है। नाइट्राइटों का अनुमापन इसके आधार पर परमैंगनेट के विलयन से किया जा सकता है।

(४) पोटैसियम द्विक्रोमेट, $K_2Cr_2O_7$, से भी नाइट्राइट नाइट्रेट में परिणत होता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$
$$3O + 3NaNO_2 = 3NaNO_3$$

उपचयन प्रतिक्रिया—जिन प्रतिक्रियाओं में नाइट्रस ऐसिड उपचायक का काम करता है, उनमें नाइट्रिक ऑक्साइड निकलता है—

$$2OHNO = 2NO + H_2O + O$$

(१) यह स्टैनस क्लोराइड के विलयन को उपचित करके स्टैनस क्लोराइड में परिणत करता है—

$$SnCl_2 + 2HCl + 2HNO_2 = SnCl_4 + 2H_2O + 2NO$$

(२) यह पोटैसियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन में से आयोडीन मुक्त करता है—

$$2KI + H_2SO_4 = 2HI + K_2SO_4$$
$$2HI + 2OHNO = 2H_2O + 2NO + I_2$$

(३) हाइड्रोजन सलफाइड और नाइट्रस ऐसिड के योग से गन्धक का अवक्षेप आता है—

$$H_2S + 2OHNO = 2H_2O + S + 2NO$$

(४) गन्धक द्विऑक्साइड का उपचयन होकर सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$SO_2 + 2OHNO = H_2SO_4 + 2NO$$

अन्य प्रतिक्रियायें—

(१) नाइट्रस ऐसिड अमोनिया के साथ अमोनियम नाइट्राइट देता है, जो गरम करने पर विभक्त होकर नाइट्रोजन देता है—

$$HNO_2 + NH_4OH = H_2O + NH_4NO_2$$
$$= 3H_2O + N_2$$

(२) यूरिआ के साथ भी इसी प्रकार की प्रतिक्रिया होती है जिसमें नाइट्रोजन निकलता है।

$$CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + 2HNO_2 = 3H_2O + CO_2 + 2N_2$$

(३) ऐलिफैटिक ऐमिनों, जैसे CH_3NH_2, के साथ यह मेथिल एलकोहल देता है—

$$CH_3NH_2 + OHNO = CH_3OH + H_2O + N_2$$

पर ऐरोमैटिक ऐमिनों के साथ ठंडे तापक्रम पर डायज़ो यौगिक देता है—

$$C_6H_5NH_3Cl + OH.NO = C_6H_5.N:N.Cl + 2H_2O$$

द्वितीय-ऐमिनों के साथ नाइट्रोसो यौगिक देता है—

$$(CH_3)_2NH + OHNO = (CH_3)_2N.\ NO + H_2O$$

नाइट्राइट (Nitrite)—सन् १७७४ में शीले (Scheele) ने यह देखा कि शोरे को तपाने के बाद जो लवण बच रहता है, वह ऐसिडों के योग से भूरी वाष्पें देता है। उसका अनुमान ठीक था, कि यह किसी नये अम्ल का लवण है—

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

यदि पोटैसियम या सोडियम नाइट्रेट को सीसा या ताँबे के साथ तपायें तो नाइट्राइट जल्दी बनता है। फिर पानी में घोल और छान कर नाइट्राइट पृथक् किया जा सकता है।

$$NaNO_3 + Pb = PbO + NaNO_2$$

सोडियम नाइट्राइट का उल्लेख पहले किया जा चुका है। पोटैसियम नाइट्राइट भी इसी प्रकार बनाते हैं। इसके रवे उतनी आसानी से नहीं बनते जितने कि सोडियम नाइट्राइट के। पोटैसियम नाइट्राइट के सान्द्र विलयन में एलकोहल डालने से यह अवक्षिप्त हो जाता है। यह दण्डिकाओं के रूप में बेचा जाता है।

नाइट्रिक ऐसिड को आर्सीनियस ऑक्साइड के साथ गरम करके जो लाल वाष्पें ($NO+NO_2$) के मिश्रण की बनती हैं, उन्हें कॉस्टिक सोडा या कास्टिक पोटाश के विलयन में प्रवाहित करके सोडियम या पोटैसियम नाइट्राइट आसानी से बनाया जा सकता है—

$$2NaOH + [NO+NO_2] = 2NaNO_2 + H_2O$$

कास्टिक सोडा की जगह सोडियम कार्बोनेट भी ले सकते हैं—

$$Na_2CO_3 + [NO+NO_2] = 2NaNO_2 + CO_2$$

एमिल नाइट्राइट और एलकोहलीय पोटाश की प्रतिक्रिया से भी शुद्ध पोटैसियम नाइट्राइट बनता है—

$$C_5H_{11}NO_2 + KOH = KNO_2 + C_5H_{11}OH$$

गरम संतृप्त सोडियम नाइट्राइट और बेरियम क्लोराइड के विलयनों को मिलाने पर बेरियम नाइट्राइट का विलयन मिलता है; सोडियम क्लोराइड के मणिभ छान कर पृथक् कर देते हैं—

$$2NaNO_2 + BaCl_2 = Ba(NO_2)_2 + 2NaCl \downarrow$$

इसके रवे, $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$, को सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर सुखाया जा सकता है।

सोडियम नाइट्राइट और रजत नाइट्रेट के योग से **रजत नाइट्राइट**, $AgNO_2$, भी बनाया जा सकता है—

$$AgNO_3 + NaNO_2 = AgNO_2 + NaNO_3$$

यह ठंढे पानी में कम, पर गरम पानी में अधिक विलेय है, अतः गरम विलयन में से इसके मणिभ पृथक् किये जा सकते हैं।

अमोनियम नाइट्राइट बेरियम नाइट्राइट और अमोनियम सलफेट की विनिमय प्रतिक्रिया से बना सकते हैं—

$$(NH_4)_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 = 2NH_4NO_2 + BaSO_4 \downarrow$$

इसके विलयन को ठंढे तापक्रम पर शून्य में उड़ाना चाहिये। ऐसा करने पर इसके मणिभ मिलते हैं। अमोनियम कार्बोनेट के विलयन में [$NO + NO_2$] की वाष्पें (आर्सीनियस ऐसिड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से उत्पन्न) प्रवाहित करने पर भी यह बनता है—

$$(NH_4)_2 CO_3 + [NO + NO_2] = 2NH_4NO_2 + CO_2$$

विलयन में निरपेक्ष एलकोहल डालने पर अमोनियम नाइट्राइट एलकोहल में आ जायगा और फिर ईथर के योग से इसे अवक्षिप्त कर सकते हैं।

अमोनियम नाइट्राइट के रवे जलग्राही होते हैं और ७०° तक गरम करने पर विभक्त हो जाते हैं—

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

नाइट्रस ऐसिड का संगठन—यह एक भास्मिक अम्ल है और क्योंकि पानी और [$NO + NO_2$] के योग से बनता है, इसका सूत्र HNO ठहरता है। इसे निम्न प्रकार लिख सकते हैं—

$$NO_2 \rightleftharpoons H-N\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \rightleftharpoons HO-N=O$$

इन दोनों सूत्रों में से एक में तो हाइड्रोजन ठीक नाइट्रोजन के साथ संयुक्त है, और दूसरे में यह ऑक्सीजन से संयुक्त है।

यदि एथिल एलकोहल को सोडियम नाइट्राइट और सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ स्रवित किया जाय तो एथिल नाइट्राइट बनता है। यह एक द्रव है जिसका क्वथनांक १७° है। कॉस्टिक सोडा द्वारा इसका उदविच्छेदन करने पर एथिल एलकोहल और सोडियम नाइट्राइट बनता है। अतः स्पष्ट है कि इसमें एथिल मूल ऑक्सीजन से संयुक्त है, न कि नाइट्रोजन से।

$$C_2H_5.ON:O + NaOH = C_2H_5OH \times Na.O.N:O$$

यह बात इससे भी पुष्ट होती है कि वंग और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड द्वारा अपचयन करने पर अमोनिया और एथिल एलकोहल बनता है—

$$\begin{matrix} C_2H_5.\ O : N : O \\ H : 3H : H_2 \end{matrix} \rightleftharpoons C_2H_6OH + NH_3 + H_2O$$

अब दूसरे प्रकार से विचार करना चाहिये। एथिल आयोडाइड और रजत नाइट्राइट के योग से एक यौगिक बनता है जो उपर्युक्त एथिल नाइट्राइट का समरूप है—

$$C_2H_5I + AgNO_2 = C_2H_5NO_2 + AgI$$

इसे नाइट्रोएथेन कहेंगे। इसका क्वथनांक एथिल नाइट्राइट से बिलकुल भिन्न है। क्वथनांक ११३-११४° है। कास्टिक सोडा द्वारा इसका उदर्वि-च्छेदन नहीं होता। C_2H_5 का केवल एक हाइड्रोजन Na से स्थापित हो जाता है, मानो कि यह हाइड्रोजन अम्लीय हो—

$$C_2H_5NO_2 \xrightarrow[NaOH]{} C_2H_4Na.NO_2$$

मानो $C_2H_5NO_2 = C_2H_5N{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash\!\!\backslash O}{}}} \rightleftharpoons C_2H.N{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash OH}{}}}$

$$\rightarrow C_2H_4{:}N{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash ONa}{}}}$$

यह नाइट्रोएथेन अपचयन करने पर एथिलेमिन देता है जो $C_2H_5NH_2$ है। यह यौगिक एथिल आयोडाइड और अमोनिया के योग से भी बनता है—

$$C_2H_5I + NH_3 \rightarrow C_2H_5NH_2 + HI$$

अतः स्पष्टतः इसकी रचना $C_2H\,N{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash\!\!\backslash O}{}}}$ है अर्थात् इसमें एथिल मूल नाइट्रोजन से संयुक्त है, न कि ऑक्सीजन से—

$$C_2H_5N{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash\!\!\backslash O}{}}} + 6H = C_2H_5NH_2 + 2H_2O$$

अब क्योंकि ये दोनों ही यौगिक सोडियम नाइट्राइट के योग से बनते हैं अतः यह कहना कठिन है कि नाइट्रस ऐसिड का सूत्र निम्न दोनों में से कौन सा है। बहुत संभव है कि दोनों में साम्य हो—

$$O{=}N{-}OH \rightleftharpoons H{-}N{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash\!\!\backslash O}{}}}$$

नाइट्राइट आयन $[\,O{=}N{-}O\,]^-$ है। इसमें दो ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोज्यता वाले (बाह्यतम कक्षा) ६ × २ = १२ ऋणाणु, नाइट्रोजन के ५ ऋणाणु और आयनीकरण होते समय धातु से १ ऋणाणु इस प्रकार सब मिलकर ६ + ६ + ५ + १ = १८ ऋणाणु हैं—

$$NaNO_2 \rightarrow Na^+ + NO_2^-$$

तीन परमाणुओं (N + 2O) के अष्टक अलग अलग होने के लिये २४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}$(२४−१८) = ३।

$$O—N=O \quad \text{या} \quad :\ddot{O}:\ddot{N}::\ddot{O}:$$

अतः यह स्पष्ट है कि नाइट्रो समूह में भी नाइट्रोजन की संयोज्यता पाँच नहीं हो सकती जैसा कि निम्न रचना

$$\begin{array}{c} O=N=O \\ | \\ R \end{array}$$

के लिये आवश्यक है। १६ ऋणाणु तो केवल O=N=O के लिये चाहिये—

$$:\ddot{O}::N::\ddot{O}$$

इसमें नाइट्रोजन का अष्टक पूरा है, अतः अब दूसरे मूल (R) से यह कैसे संयुक्त हो सकता है। (ऋणाणु सिद्धान्त के आधार पर स्पष्टतः किसी भी तत्त्व की संयोज्यता ४ से अधिक नहीं हो सकती, क्योंकि संयोज्यता ४ होने पर अष्टक पूरा हो जाता है। किसी भी तत्त्व के बाह्यतम कक्ष पर ८ से अधिक ऋणाणु हो ही नहीं सकते।)

इस प्रकार नाइट्राइट आयन, नाइट्रस ऐसिड और धातुओं (ध) के नाइट्राइट का सूत्र यह होगा—

$$:\ddot{O}:\ddot{N}::\ddot{O}: \rightarrow \overset{H}{:\ddot{O}}:\ddot{N}::\ddot{O}: \quad \text{और} \quad \overset{ध}{:\ddot{O}}:\ddot{N}::\ddot{O}:$$

नाइट्राइट आयन	नाइट्रस ऐसिड	धातु नाइट्राइट

ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक नाइट्रो समूह—NO_2 की रचना अतः यह मानी जाती है—

$$—\overset{+}{N}\begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array}$$

परायतन (parachor) मान के आधार पर भी इसी की पुष्टि होती है। O=N=O का परायतनिक मान हिसाब लगाने पर ६७.६ ठहरता है और यदि एक अर्ध-ध्रुवी-बन्धन (semipolar bond) मान कर सूत्र

$\bar{O} \leftarrow N^{+} = O$ समझा जाय तो परायतनिक मान ७४·१ हिसाब लगा कर आता है पर वास्तविक मान नाइट्रो यौगिकों में ७४.५ है। अतः अर्ध-ध्रुवी बन्धन वाला सूत्र ही मान्य है।

नाइट्रिक ऐसिड (Nitric Acid)—नाइट्रेट, शोरा या सुवर्चि तो सभी सभ्य देशों का परिचित पदार्थ रहा है। नाइट्रोजन के यौगिकों में सब से अधिक महत्व इसी का है। कहा जाता है कि गीबर (Geber) ने ७७८ ई० में शोरे, तूतिये और फिटकरी के मिश्रण को स्रवित करके इसे पहले पहल तैयार किया। यह सभी जानते हैं कि तूतिये को गरम करने से सलफ्यूरिक ऐसिड बना होगा और इसने शोरे के योग से नाइट्रिक ऐसिड दिया—

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuO + H_2SO_4 + 6H_2O$$

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

सबसे पहले ग्लौबर (Glauber) (१६०४-६८) ने सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड जिसे 'कसीस का तेल' कहते थे और शोरे के मिश्रण को गरम करके धूमवान नाइट्रिक ऐसिड बनाया। सन् १७७६ में लेव्वाज़िये ने यह दिखाया कि नाइट्रिक ऐसिड में ऑक्सीजन भी है। १७८५ में कैवेण्डिश (Cavendish) ने नाइट्रिक ऐसिड के संगठन की मीमांसा की, और यह स्पष्ट किया कि नाइट्रोजन और ऑक्सीजन और पानी के योग से यह ऐसिड बनता है।

चित्र ६२—नाइट्रिक ऐसिड बनाना

प्रयोगशाला में नाइट्रिक ऐसिड पोटैसियम या सोडियम नाइट्रेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से बनता है। दोनों के मिश्रण का स्रवण करने पर आरम्भ में तो प्रतिक्रिया इस प्रकार होती है—

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HNO_3 \uparrow$$

पर यदि शोरे की मात्रा अधिक ली जाय, तो सोडियम हाइड्रोजन सलफेट भी फिर प्रतिक्रिया करता है। नाइट्रिक ऐसिड की वाष्पें ठंडी कर ली जाती हैं, या इन्हें पानी में घोल लेते हैं।

$$NaNO_3 + NaHSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + HNO_3 \uparrow$$

शुद्ध नाइट्रिक ऐसिड नीरंग विलयन देता है, पर बहुधा सान्द्र ऐसिड में कुछ पीला रंग होता है। बात यह है, कि स्रवण के तापक्रम पर कुछ नाइट्रिक ऐसिड निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार विभाजित होकर नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2, देता है, जो ऐसिड में विलेय है और पीला रंग देता है।

$$4HNO_3 \rightleftharpoons 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

इस नाइट्रिक ऐसिड को जलऊष्मक पर क्षीण दाब में फिर स्रवित किया जाय तो शुद्ध नाइट्रिक ऐसिड मिलता है। इस प्रकार प्राप्त ऐसिड में ओज़ोन मिश्रित ऑक्सीजन भी प्रवाहित करते हैं। यह ऐसिड नीरंग द्रव है। घनत्व १·५२ है। ६८ प्रतिशत ऐसिड को ठंढा करने पर नीरंग मणिभ भी मिलते हैं, जिनका द्रवणांक–४१·३° है।

शोरे से नाइट्रिक ऐसिड का व्यापार—ऊपर दी गयी प्रतिक्रिया के अनुसार शोरे और सलफ्यूरिक ऐसिड को गरम करके नाइट्रिक ऐसिड बनाते हैं। पहले तो यह प्रथा थी कि शोरा अधिक लेते थे और सलफ्यूरिक ऐसिड कम और इस प्रकार ऊँचे तापक्रम पर गरम करने पर सोडियम सलफेट और नाइट्रिक ऐसिड बन जाता था। इस प्रतिक्रिया का उपयोग यह था, कि उतने ही सलफ्यूरिक ऐसिड से दुगुना नाइट्रिक ऐसिड मिल जाता था—

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

पर जो सोडियम सलफेट बनता है, उसको तह भभके में इतनी कड़ी जम जाती है कि आसानी से खोद कर बाहर नहीं निकाली जा सकती। काँच के भभके को तो बिना तोड़े यह निकलती ही नहीं। सलफ्यूरिक ऐसिड के ख़र्चे की जो बचत होती है, उससे अधिक खर्चा इस सोडियम सलफेट को खोद कर भभके में से निकालने में होता है।

इसके विपरीत सोडियम हाइड्रोजन सलफेट गरम होने पर शीघ्र गल जाता है (गलने पर $Na_2S_2O_7$ देता है)—

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

और गरम गला द्रव आसानी से एक छेद द्वारा बाहर निकाला जा सकता है। इसीलिये, अब नाइट्रिक ऐसिड के व्यापार में इतना शोरा लेते हैं, और ऐसा तापक्रम रखते हैं, कि सोडियम हाइड्रोजन सलफेट के बनने तक ही प्रतिक्रिया अग्रसर हो—

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HNO_3$$

हवा और पानी से नाइट्रिक ऐसिड का व्यापार—यदि नाइट्रोजन और ऑक्सीजन के मिश्रण का तापक्रम बहुत ऊँचा रक्खा जाय तो निम्न साम्य स्थापित होता है—

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - ४३,२००\ \text{केलॉरी}$$

इस प्रतिक्रिया के अनुसार, जो तापशोषक (endothermic) है, जब नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है तो ताप का शोषण होता है, अतः जितना ही तापक्रम ऊँचा होगा उतना ही नाइट्रिक ऐसिड अधिक बनेगा (वाण्ट हौफ और शेटेलिये के सिद्धान्त के आधार पर)। नर्न्स्ट (Nernst) ने इस सम्बन्ध में निम्न अंक दिये हैं—

तापक्रम	प्रतिशत नाइट्रिक ऑक्साइड
१८११°	०·३७
२१९५°	०·९७
२६७५°	२·२३
३०००°	५०·०

इन अंकों से स्पष्ट है कि ३०००° के लगभग का ही तापक्रम ऐसा है जिसमें इतना नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है, कि इसका उपयोग व्यापारी परिमाण तक किया जा सके। इतना ऊँचा तापक्रम तो विद्युत्-चाप (arc) में ही सरलता से मिल सकता है। यह भी स्पष्ट है कि यदि नाइट्रिक ऑक्साइड के इस मिश्रण का तापक्रम धीरे धीरे ठंढा किया जाय तो फिर यह विभक्त होकर नाइट्रोजन और ऑक्सीजन देगा, अतः आवश्यक यह है, कि जैसे ही नाइट्रिक ऑक्साइड ऊँचे तापक्रम पर बने, इसे चाप से अलग करके फौरन तापक्रम एक दम १०००° से अधिक नीचा कर देना चाहिये। अर्थात् इतना समय ही न देनां चाहिये कि प्रतिक्रिया दायें से वायीं ओर को चल सके।

अतः हवा से नाइट्रिक ऑक्साइड बनने की सफलता दो बातों पर निर्भर है—पहले तो विधि में तापक्रम ३०००° तक पहुँचाने की आयोजना होन चाहिये, और दूसरे नाइट्रिक ऑक्साइड को एकदम ठंढा करने का विधान होना चाहिये।

बर्कलैंड (Birkeland) और आइड (Eyde) की विधि—सन्

१६०२ में नार्वे के इन दो रसायनज्ञों ने इस विधि का उद्घाटन किया। जल से प्राप्त ३–४ लाख अश्वबल की बिजली का उपयोग इस काम के लिये किया जाता है। वृत्त के आकार की भट्टी होती है, जिसमें विद्युत् चाप द्वारा ३०००° के निकट का तापक्रम रहता है। विद्युत् चुम्बकों की सहायता से चाप को तान कर पतला और बृहद् आकार का कर लेते हैं। चाप इतना तनता है कि थोड़ी देर में टूट जाता है। टूटने पर फिर बनता, तनता और फिर टूटता है। यह क्रम बराबर बना रहता है। चाप पतले होने के कारण हवा की गैसों का मिश्रण इस तापक्रम पर कुछ क्षण ही रहने पाता है। चाप अत्यन्त फैले होने के कारण (६ फुट व्यास) बहुत सी हवा प्रतिक्रिया में भाग ले सकती है। इन दोनों विशेषताओं के कारण बर्कलैंड और आइड की विधि को सफलता मिल सकी है।

जो नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है, वह शीघ्र १५०° तक ठंढा कर लिया जाता है। फिर उपचायक प्रकोष्ठों में इसे नाइट्रोजन परौक्साइड में परिणत करते हैं। प्रकोष्ठों में ग्रेनाइट स्तम्भ होते हैं जिनमें क्वार्ट्ज़ के टुकड़े होते हैं, इनके ऊपर पानी बहता रहता है। इसमें वाष्पें घुल कर ऐसिड देती हैं—

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$
$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$

नाइट्रिक ऑक्साइड फिर उपचायक प्रकोष्ठों में NO_3 बनता है। यदि परौक्साइड चूने में शोषित किया जाय तो भास्मिक कैलसियम नाइट्रेट बन जायगा—

$$2NO + O_2 = 2NO$$
$$2Ca(OH)_2 + 4NO_2 = Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$$
$$3Ca(NO_2)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2CaO + 4NO$$

पोलिंग (Pauling) विधि—पोलिंग विधि भी बर्कलैंड–आइड विधि के समान है। केवल अन्तर यह है कि इसमें चाप को फैलाने के लिये विद्युत् चुम्बक का प्रयोग नहीं किया जाता। इसके विद्युत् द्वार V के आकार के होते हैं। इन विद्युत् द्वारों के भीतर ठंढा रखने के लिये पानी प्रवाहित होता रहता है। सिरों के बीच में चाप बनता है। इसमें होकर हवा का झोंका अन्दर प्रविष्ट कराते हैं। झोंके के प्रवाह में यह चाप V की भुजाओं की दिशा में फैल जाता है, इस प्रकार हवा चाप के बृहद् क्षेत्रफल के संपर्क में

आती है। चाप इतना फैलता है, कि फिर टूट जाता है। पुनः दूसरा चाप बनता है और यही क्रम चलता रहता है।

अमोनिया के उपचयन द्वारा नाइट्रिक ऐसिड—नाइट्रिक ऐसिड के व्यापार में इस विधि का आजकल सबसे अधिक महत्व है। सन् १७८८ में मिलनर (Milner) ने यह देखा कि यदि अमोनिया को तप्त मैंगनीज़ द्विऑक्साइड पर प्रवाहित किया जाय तो नाइट्रोजन परौक्साइड की लाल वाष्पें मिलती हैं जो पानी के योग से नाइट्रिक ऐसिड देती हैं। सन् १८३९ में कूलमन (Kuhlmann) ने यह देखा कि यदि अमोनिया और हवा का मिश्रण तप्त प्लेटिनम पर प्रवाहित किया जाय तो नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

चित्र ९३—अमोनिया से नाइट्रिक ऐसिड

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

प्लेटिनम के अभाव में यह प्रतिक्रिया दूसरी तरह होती है जिसमें नाइट्रोजन ही बनता है—

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

यह नीरंग गैस, NO, ठंडे पड़ने पर हवा से कुछ और ऑक्सीजन लेकर नाइट्रोजन परौक्साइड बन जाती है—

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

जैसा पहले कहा जा चुका है, यह परौक्साइड पानी के योग से नाइट्रिक ऐसिड देता है—

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$

जो नाइट्रिक ऑक्साइड बच रहता है, उसका फिर उपचयन होता है, और यह क्रम लगातार चलता रहता है।

अमोनिया को नाइट्रिक ऑक्साइड में बदलने के लिये "उपचायक परिवर्त्तक" (oxidation converter) का प्रयोग करते हैं। इसमें १ आयतन अमोनिया, और ७·५ आयतन शुद्ध धूल रहित हवा का प्रयोग करते हैं। अथवा $NH_3 + 2O_2$ का मिश्रण (काफ़ी पानी की भाप मिला-कर जिससे उग्र विस्फोट न हो) लेते हैं। परिवर्त्तक में ऐल्यूमीनियम के सन्दूकचों पर प्लैटिनम की पतली जाली लगी रहती है। इसे बिजली से गरम करते हैं। परिवर्त्तक में भेजने से पूर्व गैसों को कभी कभी ५००° तक गरम भी कर लिया जाता है। इस प्रकार ६० प्रतिशत के लगभग अमोनिया नाइट्रिक ऐसिड में परिणत कर लेते हैं। १ वर्ग फुट प्लैटिनम जाली की सहायता से प्रति २४ घंटों में १·७ टन नाइट्रिक ऐसिड तक इस विधि से तैयार किया जा सका है।

इस विधि में जिस अमोनिया का प्रयोग करते हैं, वह हाबर विधि से बनायी जा सकती है जिसका उल्लेख हम पीछे कर चुके हैं।

नाइट्रिक ऐसिड के साथ प्रतिक्रियायें—नाइट्रिक ऐसिड का उपयोग लगभग तीन प्रकार की प्रतिक्रियाओं के लिये है—(१) इसकी अम्लता के लिये, (२) इसके प्रबल उपचायक गुणों के कारण, और (३) नाइट्रि-करण के लिये। जितने विभिन्न प्रकार से यह विभाजित होता है, उतने से और कोई द्रव्य नहीं। प्रत्येक प्रतिक्रिया इस बात पर निर्भर है कि अम्ल की सान्द्रता क्या है, तापक्रम क्या है, और उत्प्रेरक क्या हैं। इसी प्रकार के परिस्थिति-भेद से प्रतिक्रिया की गति-विधि में भी अन्तर पड़ जाता है।

नाइट्रिक ऐसिड गरम किये जाने पर निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$4HNO_3 = 2H_2O + O_2 + 4NO_2$$

इसकी अम्लता वाले गुण तो साधारण हैं जो सभी अम्लों में पाये जाते हैं। यह प्रबल अम्ल है। पर विशुद्ध अम्ल-प्रतिक्रियायें उसी स्थिति में होती हैं, जहाँ उपचयन की संभावना न हो। हलका अम्लीय विलयन कार्बोनेट, हाइड्राइडों, या ऑक्साइडों की प्रतिक्रिया से नाइट्रेट देता है—

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$
$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

पर यदि फेरस हाइड्रौक्साइड के साथ इस अम्ल का योग कराया जायगा तो पहले उपचयन होगा और फिर फेरिक नाइट्रेट लवण बनेगा। दोनों प्रतिक्रियायें एक समीकरण में इस प्रकार लिखी जा सकती हैं—

$$3Fe(OH)_2 + 20HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO + 8H_2O$$

क्योंकि नाइट्रिक ऐसिड बाष्पशील है, इसीलिये नाइट्रेटों को कम वाष्पशील अम्लों के साथ (जैसे सलफ्यूरिक, फॉसफोरिक या बोरिक) गरम करने पर नाइट्रिक ऐसिड मिल सकता है—

$$3NaNO_3 + H_3BO_3 = Na_3BO_3 + 3HNO_3 \uparrow$$

अधातुओं पर नाइट्रिक ऐसिड का प्रभाव—अधातुओं पर नाइट्रिक ऐसिड का उपचायक प्रभाव पड़ता है और बहुधा उच्चतम ऑक्सि-अम्ल तैयार होते हैं—

(१) आयोडीन गरम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से आयोडिक ऐसिड देता है—

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O$$
$$I_2 + H_2O + 5O = 2HIO_3$$

अथवा

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$$

(२) फॉसफोरस से पहले तो गरम करने पर फॉसफोरस ऐसिड बनता है—

$$P + 3HNO_3 = H_3PO_3 + 3NO_2$$

पर अन्त में गरम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से फॉसफोरिक ऐसिड बनता है—

$$4P + 10HNO_3 + H_2O = 4H_3PO_4 + 5NO + 5NO^2$$

या $P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$

(३) आर्सेनिक के साथ भी पहले आर्सीनियस ऐसिड बनता है (हलके अम्ल के साथ गरम करने पर)—

$$As + 3HNO_3 = H_3AsO_3 + 3NO_2$$

पर गरम सान्द्र ऐसिड से आर्सेनिक ऐसिड बनता है—

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O$$
$$2As + 5O + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$
या $2As + 10HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 2H_2O + 10NO_2$
या $As + 5HNO_3 = H_3AsO_4 + H_2O + 5NO_2$

(४) गन्धक और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है, और कुछ सलफ्यूरस ऐसिड भी—

$$\left.\begin{array}{l} 2HNO_3 = H_2O + NO_2 + NO + 2O \\ S + 2O + H_2O = H_2SO_3 \end{array}\right\}$$
$$S + 2HNO_3 = H_2SO_3 + NO_2 + NO$$
$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$

(५) इसी प्रकार सेलीनियम और टेल्यूरियम नाइट्रिक ऐसिड के योग से सेलीनियस और टेल्यूरस ऐसिड देते हैं—

$$Se + 2HNO_3 = H_2SeO_3 + NO_2 + NO$$
$$Te + 2HNO_3 = H_2TeO_3 + NO_2 + NO$$

(६) हीरे पर तो नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया नहीं होती, पर ग्रेफाइट कार्बन एक हरित-पीत अविलेय **ग्रेफिटिक ऐसिड** (graphitic acid) देता है,—जो $C_{11}H_4O_5$ है। अमणिभ कार्बन इस ऐसिड के योग से पहले तो **मेलिटिक ऐसिड** (mellitic acid), $C_6(COOH)_6$, देता है, पर अन्त में कार्बन द्विऑक्साइड ।

(७) वंग और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से स्टैनिक ऑक्साइड या मेटास्टैनिक ऐसिड मिलता है, और एण्टिमनी के साथ एण्टिमनिक ऐसिड मिलता है।

धातुओं पर नाइट्रिक ऐसिड का प्रभाव—यह अनुमान लगाना कठिन है कि किस धातु पर किस समय नाइट्रिक ऐसिड का स्पष्टतः क्या प्रभाव होगा। प्लेटिनम, रोडियम, इरीडियम और सोने को छोड़ कर लगभग सभी धातुओं पर हलके या सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड का कुछ न कुछ प्रभाव पड़ता ही है। इन प्रतिक्रियाओं में नाइट्रोजन के विभिन्न ऑक्साइड, N_2O, NO, NO_2, N_2O_3, आदि मिलते हैं। कभी कभी नाइट्रोजन, हाइड्रौक्सिलेमिन और अमोनिया भी मिलती है। यह समझा जा सकता है, कि अन्य अम्लों के समान नाइट्रिक ऐसिड भी धातु के संपर्क से पहले तो हाइड्रोजन देता है,

पर यह नवजात हाइड्रोजन नाइट्रिक ऐसिड का अपचयन करके विभिन्न पदार्थ देता है।

आर्म्सट्रौंग (Armstrong) के विचारानुसार प्रतिक्रियायें निम्न शृङ्खलाओं में होती हैं—

१. प्राथमिक प्रतिक्रिया—धातु (ध) और ऐसिड के योग से नवजात हाइड्रोजन मिलता है—

$$HNO_3 + ध = ध\ NO_3 + H$$

२. द्वितीय प्रतिक्रिया—यह नवजात हाइड्रोजन नाइट्रिक ऐसिड के योग से अनेक यौगिक देता है—

$HNO_3 + 2H = HNO_2 + H_2O$...नाइट्रस ऐसिड

$2HNO_3 + 8H = H_2N_2O_2 + 4H_2O$...हाइपोनाइट्रस ऐसिड

$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O$...हाइड्रौक्सिलेमिन

$HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O$...अमोनिया

३. तृतीय प्रतिक्रिया—द्वितीय प्रतिक्रिया में उत्पन्न पदार्थ या तो (क) स्वयं विभक्त हो जाते हैं—

$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$...नाइट्रिक ऑक्साइड

$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$...नाइट्रस ऐनहाइड्राइड

$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O$...नाइट्रस ऑक्साइड

अथवा (ख) विनिमय से परस्पर प्रतिकृत होते हैं—

$HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$...नाइट्रोजन

$HNO_2 + NH_2OH = N_2O + 2H_2O$...नाइट्रस ऑक्साइड

इस से यह स्पष्ट है कि प्रतिक्रियायें कितनी दुरूह हो सकती हैं। हम कुछ उल्लेखनीय उदाहरण नीचे देंगे—

जब प्रतिक्रिया में हाइड्रोजन निकले—संभवतः केवल मेगनीशियम और हलके नाइट्रिक ऐसिड के योग से हाइड्रोजन निकलता है—

$$2HNO_3 + Mg = Mg(NO_3)_2 + H_2 \uparrow$$

जब प्रतिक्रिया में धातुओं के नाइट्रेट बनते हैं, और नाइट्रोजन के ऑक्साइड वाष्पों में निकलते हैं—

१. हलके नाइट्रिक ऐसिड और चाँदी के योग से नाइट्रिक ऑक्साइड निकलता है—

$$4HNO_3 + 3Ag = 3AgNO_3 + 2H_2O + NO \uparrow$$

२. ताँबे और साधारणतः कम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी नाइट्रिक ऑक्साइड निकलता है—

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO \uparrow$$

पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम किये जाने पर ताँबा नाइट्रोजन परौक्साइड देता है—

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$$

३. बिसमथ भी नाइट्रिक ऐसिड के योग से नाइट्रिक ऑक्साइड देता है—

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 2H_2O + NO \uparrow$$

जब प्रतिक्रिया में अमोनियम नाइट्रेट बनता है—१. ठंढे नाइट्रिक ऐसिड के योग से जस्ता उपर्युक्त प्रतिक्रियाओं के आधार पर ही नाइट्रोजन के ऑक्साइड देता है। पर हलके अम्ल के साथ नवजात हाइड्रोजन द्वारा अपचयन की प्रतिक्रिया और आगे बढ़ती है, और अमोनिया बनती है। यह नाइट्रिक ऐसिड से शिथिल होकर अमोनियम नाइट्रेट देती है।

$$\left.\begin{array}{l} 4Zn + 8HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + 8H \\ HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O \\ HNO_3 + NH_3 = NH_4 \cdot NO_3 \end{array}\right\}$$

अथवा $4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

इसी प्रकार की प्रतिक्रिया वंग, ऐल्यूमीनियम या लोहे और हलके नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी होती है।

जब प्रतिक्रिया में हाइड्रौक्सिलेमिन भी बनता है—वंग और नाइट्रिक ऐसिड के योग से अमोनियम नाइट्रेट तो बनता ही है, कभी कभी हाइड्रौक्सिलेमिन भी बनता है—

$$2HNO_3 + Sn = Sn(NO_3)_2 + 2H$$
$$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O$$
$$Sn(NO_3)_2 = SnO_2 + 2NO_2$$

अतः $7HNO_3 + 3Sn = 3SnO_2 + 6NO_2 + NH_2OH + 2H_2O$

नाइट्रिक ऐसिड के योग से धातुओं की निश्चेष्टता (Passivity)—हलके नाइट्रिक ऐसिड के सम्पर्क से तो लोहे पर प्रतिक्रिया होती है। पर यदि सान्द्र (धूमवान) नाइट्रिक ऐसिड में या क्लोरिक ऐसिड, क्रोमिक ऐसिड या हाइड्रोजन परौक्साइड में लोहे को डुबो रक्खा जाय, तो फिर यह लोहा निश्चेष्ट (passive) हो जाता है। ऐसी परिस्थिति में यह न तो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुलता है, न और ही कोई प्रतिक्रिया करता है। ताम्र लवणों के विलयन में ऐसा निश्चेष्ट लोहा छोड़ा जाय तो ताँबा भी अवक्षिप्त नहीं होता। इसी प्रकार की निश्चेष्टता क्रोमियम, कोबल्ट और निकेल धातुओं में भी सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से आ जाती है।

निश्चेष्टता दूर करने की विधि यह है—निश्चेष्ट लोहे को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में रक्खो। फिर इस लोहे को सचेष्ट लोहे से छू दो, थोड़ी देर में अकर्मण्य लोहा कर्मण्य बन जावेगा।

संभवतः यह निश्चेष्टता लोहे के पृष्ठ पर Fe_3O_4 ऑक्साइड की हलकी तह बन जाने के कारण हो जो फिर नवजात हाइड्रोजन से अपचित होकर दूर की जा सकती है।

नाइट्रिक ऐसिड द्वारा नाइट्रिकरण (Nitration)—कार्बनिक रसायन में सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड, सान्द्र नाइट्रिक और सलफ्यूरिक ऐसिडों का मिश्रण और धूमवान नाइट्रिक ऐसिड का प्रयोग यौगिकों के नाइट्रिकरण करने में होता है—

$$\underset{\text{बैंज़ीन}}{C_6H_6} + HNO_3 = \underset{\text{नाइट्रोबैंज़ीन}}{C_6H_5NO_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{फीनोल}}{C_6H_5OH} + 3HNO_3 = \underset{\text{पिकरिक ऐसिड}}{C_6H_2(OH)(NO_2)_3} + 3H_2O$$

धूमवान (fuming) नाइट्रिक ऐसिड—नाइट्रिक ऐसिड साधारणतः तीन प्रकार का बिकता है, धूमवान नाइट्रिक ऐसिड वह है जिसमें सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में नाइट्रोजन परौक्साइड घुला रहता है। इसका रंग पीला या लाल होता है।

दूसरा सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड १·५ घनत्व का होता है, इसमें ९८% HNO_3 होता है। तीसरा मामूली सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड है जिसका घनत्व १·४ है और जिसमें ६५% HNO_3 होता है।

अम्लराज (aqua regia)—यह १ भाग सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड और ३ भाग सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का मिश्रण है। हमारे प्राचीन रसायन ग्रन्थों में इसका नाम "विड" है। इसमें प्लैटिनम और स्वर्ण ऐसी राजसी धातुयें घुल जाती हैं। यह निकेल, कोबल्ट और पारे के सलफाइडों को भी घोलने के काम आता है।

$$HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + NOCl + 2Cl$$

इसकी कर्मण्यता नवजात क्लोरीन के कारण है।

नाइट्राइट और नाइट्रेटों की पहिचान—नाइट्राइट के विलयन हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर भूरी वाष्पें देते हैं। पोटैसियम आयोडाइड के विलयन के साथ नाइट्राइटों का अम्लीय विलयन आयोडीन मुक्त करता है, जो निशास्ता (स्टार्च) के विलयन के साथ नीला रंग देता है। फेरस सलफेट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ काला-भूरा विलयन मिलता है। क्षारीय विलयनों में ये **डिवार्डा मिश्र-धातु** (Devarda's alloy) के साथ गरम करने पर अमोनिया देते हैं। डिवार्डा मिश्र धातु में ४५ भाग ऐल्यूमीनियम, ५० भाग ताँबा, और ५ भाग जस्ता होता है।

$$KNO_2 + 6H = KOH + NH_3 + H_2O$$

नाइट्रेट के जितने परीक्षण हैं, वे सब वस्तुतः नाइट्राइट के बनने पर निर्भर हैं। जैसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और ताँबे के साथ गरम करने पर ये भूरी वाष्पें देते हैं। पोटैसियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन में से आयोडीन नहीं निकालते। सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड डाल कर परखनली को ठंढा करके सावधानी से फेरस सलफेट का विलयन डालने पर काला वलय $FeSO_4 \cdot NO$ का मिलता है, यह **नाइट्रेट-वलय परीक्षण** (ring test) बहुत विश्वसनीय है। डिवार्डा मिश्र धातु के साथ क्षारीय विलयन में नाइट्रेट भी अमोनिया देते हैं।

$$KNO_3 + 8H = KOH + NH_3 + 2H_2O$$

यदि मिश्रण में नाइट्रेट और नाइट्राइट दोनों हों, तो यूरिआ या अमोनियम क्लोराइड के साथ गरम करके नाइट्राइट को पूर्णतः विभक्त कर देना चाहिये। जब नाइट्राइट बिलकुल न रह जाय, तब नाइट्रेट की परीक्षा की जा सकती है।

नाइट्राइड (Nitride)—नाइट्राइडों का उल्लेख यथास्थान धातुओं के साथ किया गया है। इनके बनाने की विधियाँ निम्न हैं—

१. नाइट्रोजन और तप्त धातु के योग से इस प्रकार कैलसियम, लीथियम और मेगनीशियम के नाइट्राइड, Ca_3N_2, Li_3N, Mg_3N_2 बनते हैं।

२. कुछ धातुओं के तप्त ऑक्साइड या क्लोराइड पर अमोनिया प्रवाहित करके नाइट्राइड बनते हैं—

$$3Ag_2O + 2NH_3 = 2Ag_3N + 3H_2O$$

३. कुछ एमाइडों को गरम करने पर नाइट्राइड बनते हैं—

$$3Zn(NH_2)_2 = Zn_3N_2 + 4NH_3$$

४. सुहागे और अमोनियम क्लोराइड को गरम करके बोरन नाइट्राइड बनता है—

$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl = 2NaCl + B_2O_3 + 2BN + 4H_2O$$

५. मेगनीशियम ऑक्साइड और कार्बन के मिश्रण को नाइट्रोजन के प्रवाह में बिजली की भट्टी में गरम करने पर भी नाइट्राइड बनता है—

$$3MgO + 3C + N_2 = Mg_3N_2 + 3CO$$

६. कैसर विधि में कैलसियम धातु को हाइड्रोजन में गरम करके कैलसियम हाइड्राइड बनाते हैं—

$$Ca + H_2 = CaH_2$$

तप्त हाइड्राइड पर नाइट्रोजन प्रवाहित करने पर कैलसियम नाइट्राइड बनता है—

$$3CaH_2 + 2N_2 = Ca_3N_2 + 2NH_3$$

ये नाइट्राइड पानी या भाप के योग से अमोनिया देते हैं—

$$Ca_3N_2 + 3H_2O = 3CaO + NH_3$$

इसी प्रकार हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह में गरम करने पर सलफाइड बनते हैं—

$$Mg_3N_2 + 4H_2S = 3MgS + (NH_4)_2S$$

नाइट्रोजन का स्थिरीकरण या निग्रहण (Fixation of nitrogen) —प्रकृति के नाइट्रोजन चक्र का उल्लेख इस अध्याय के आरम्भ में किया जा चुका है। फिर भी ऐसा होता है कि जितना नाइट्रोजन हम खेतों से प्राप्त कर लेते हैं, (अन्न, फल, फूल आदि के रूप में), उतना स्वभावतः खेतों में

वापस नहीं जाता। इसका परिणाम यह होता है, कि यदि खेतों में खाद न डाली जाय, तो इनकी शक्ति कम हो जाती है। खेतों को कुछ तो प्राकृतिक खाद पहुँचायी जाती है जैसे कि गोबर की या पत्तियों की। पर इतने से काम नहीं चलता। चिली के शोरे, $NaNO_3$, का पता १६वीं शताब्दी के आरम्भ में चला। तब से यूरोप और अमरीका के देशों को इस स्रोत से खाद मिलने लगी। सन् १९१४-१८ के यूरोपीय महायुद्ध में जर्मन आदि देशों को विदेशी खाद मिलनी बन्द हो गयी। उसी समय से वैज्ञानिकों का ध्यान इस ओर गया कि वायुमंडल के नाइट्रोजन का उपयोग करना चाहिये। वायुमंडल के नाइट्रोजन को किसी ऐसे यौगिक में परिणत कर देना, जिसका उपयोग खाद आदि के काम में हो सके, **नाइट्रोजन का स्थिरीकरण या निग्रहण** कहलाता है। नाइट्रोजन के स्थिरीकरण की तीन तो प्राकृतिक विधियाँ हैं—(१) लेग्यूमिनस पौधों में तो इस प्रकार के जीवाणु होते हैं, जो वायु से सीधे नाइट्रोजन ग्रहण करके उपयोगी यौगिकों में परिणत कर देते हैं, (२) बिजली की कड़क से हवा का नाइट्रोजन और ऑक्सीजन कुछ संयुक्त होकर नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है, और घुल कर वर्षा के पानी के साथ नीचे आ जाता है, (३) उष्ण प्रदेशों में सूर्य्य के प्रकाश से धरती पर कुछ नाइट्रोजनिक यौगिकों का संश्लेषण होता रहता है (सूर्य्य के प्रकाश में खेतों में जो कार्बोहाइड्रेट पदार्थ पड़े रह जाते हैं, उनका उपचयन होता है। इस उपचयन में जिस ताप का विसर्जन होता है, उसके शोषण से वायु का नाइट्रोजन नाइट्रिक ऑक्साइड में परिणत हो जाता है।

पर सब से अधिक महत्व की वे कृत्रिम विधियाँ है जिनके द्वारा वायु के नाइट्रोजन का स्थिरीकरण किया जाता है। ये चार भागों में विभाजित की जा सकती हैं—

(१) नाइट्रोजन और ऑक्सीजन के संयोग से नाइट्रिक ऑक्साइड बनाना—इस सम्बन्ध में बर्कलैंड और आइड की विधि और पौलिंग की विधि का उल्लेख किया जा चुका है। नाइट्रिक ऑक्साइड परौक्साइड में परिणत किया जाता है। यह चूने के संसर्ग से भास्मिक कैलसियम नाइट्रेट देता है।

(२) वायु के नाइट्रोजन को अमोनिया में परिणत करना—इस सम्बन्ध में हाबर-विधि का उल्लेख कर चुके हैं। इस अमोनिया को अमोनियम फॉर्मेट, अमोनियम बाइकार्बोनेट और अमोनियम सलफेट में परिणत करते हैं, जिनका उपयोग खादों में होता है।

(३) वायु के नाइट्रोजन को सायनाइड और सायनेमाइड में परिणत करना—कार्बन के साथ इनका कुछ उल्लेख आ चुका है, कुछ उल्लेख आगे देंगे।

(४) वायु के नाइट्रोजन को नाइट्राइड में परिणत करना—इसका उल्लेख अभी ऊपर हो चुका है। कैलशियम नाइट्राइड (कैसर विधि से प्राप्त) इस सम्बन्ध में विशेष महत्त्व का है। यह हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर भी अमोनिया देता है—

$$Ca_3N_2 + 3H_2 = 3CaH_2 + 2NH_3$$

कैलसियम हाइड्राइड का उपयोग फिर नाइट्राइड बनाने में किया जा सकता है। यह क्रम लगातार चल सकता है।

सायनाइड और सायनेमाइड—बर्थेलो (Berthelot) ने सबसे पहले यह देखा कि यदि एसिटिलीन और नाइट्रोजन का मिश्रण ऊँचे तापक्रम तक गरम किया जाय तो हाइड्रोसायनिक ऐसिड बनता है—

$$C_2H_2 + N_2 = 2HCN$$

होयरमन (Hoyermann) ने विद्युत् चाप में इन दोनों गैसों को गरम करके ७०% एसिटिलीन को हाइड्रोसायनिक ऐसिड में परिणत कर दिया।

पर इससे भी अधिक सफलता पार्थिव तत्वों के कार्बाइडों को सायनाइडों में परिणत करने में मिली। बेरियम हाइड्रेट, बेरियम कार्बोनेट और कोक के मिश्रण को बिजली की भट्टी में गरम करने पर बेरियम कार्बाइड बनता है। यह इस तापक्रम पर गल जाता है, इसी समय यदि यह नाइट्रोजन प्रवाह के सम्पर्क में आवे तो बेरियम सायनाइड, $Ba(CN)_2$ और बेरियम सायनेमाइड, $BaCN_2$, दोनों बनते हैं—

$$BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$$
$$BaC_2 + N_2 = BaCN_2 + C$$

यदि बेरियम लवणों के स्थान में कैलसियम लवण लिये जायँ तो इन्हीं प्रतिक्रियाओं से **कैलसियम सायनेमाइड**, $CaCN_2$, मुख्यतया बनेगा। इसे **नाइट्रोलिम** (nitrolim) कहते हैं। हमारे देश में नाइट्रोलिम ४००० टन के लगभग विदेश से आता है। यह पानी के प्रभाव से अमोनिया देता है।

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

परनाइट्रिक ऐसिड(Pernitric acid) HNO_4—नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2, और ऑक्सीजन के मिश्रण पर मूक विसर्ग (silent discharge) प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$4NO_2 + 3O_2 + 2H_2O = 4HNO_4$$

यह नाइट्रोजन पंचौक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड की प्रतिक्रिया से भी बनता है—

$$2H_2O_2 + N_2O_5 = H_2O + 2HNO_4$$

रजत नाइट्रेट के विद्युत् विच्छेदक उपचयन से रजत परनाइट्रेट भी बनाया गया है।

नाइट्रोजन हैलाइड

नाइट्रोजन के निम्न हैलाइड प्रसिद्ध हैं—

नाइट्रोजन फ्लोराइड...NF_5
नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड...NCl_3
नाइट्रोजन त्रिब्रोमाइड...NBr_3
नाइट्रोजन त्रि-आयोडाइड...NI_3 या $NI_3 . NH_3$

इनके अतिरिक्त नाइट्रोसिल (nitrosyl) क्लोराइड, $NOCl$; नाइट्रोसिल ब्रोमाइड, $NOBr$; नाइट्रोसिल फ्लोराइड, NOF, और नाइट्रिल, क्लोराइड (nitryl chloride) NO_2Cl, आदि भी ज्ञात हैं। एक यौगिक क्लोर-ऐज़ाइड, N_3Cl, है।

नाइट्रोजन फ्लोराइड, NF_3—यह फ्लोरीन और अमोनिया गैस के योग से बनता है, प्रतिक्रिया में ताप का विसर्जन होता (तापक्षेपक प्रतिक्रिया —endothermic) है—

$$NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3HF$$

गलाये हुये निर्जल अमोनियम हाइड्रोजन फ्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन पर भी यह बनता है—

$$NH_4HF_2$$

$NH_4^+ + H^+$ (कैथोड) ↙ ↘ ऐनोड पर $F^- \rightarrow F_2$

$$6F_2 + 2(NH_4)HF = 2NF_2 + 5H_2F_2$$

नाइट्रोसिल फ्लोराइड, NOF—यह नाइट्रोसिल क्लोराइड और रजत फ्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$NOCl + AgF = AgCl \downarrow + NOF$$

यह गैस है जिसका क्वथनांक-५६° और द्रवणांक-१३४° है।

नाइट्रिल फ्लोराइड, NO_2F—द्रव ऑक्सीजन के तापक्रम पर नाइट्रिक ऑक्साइड और फ्लोरीन की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$4NO + F_2 = 2NO_2F + N_2$$

नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड, NCl_3—सन् १८११ में डूलोन (Dulong) ने अमोनियम क्लोराइड विलयन और क्लोरीन की प्रतिक्रिया से एक पीला द्रव प्राप्त किया जो बड़ा विस्फोटक था। इस पदार्थ पर काम करते समय उसकी एक आँख जाती रही, और तीन अँगुलियाँ बेकाम हो गयीं। सन् १८१३ में डेवी और फैरेडे ने अमोनिया और क्लोरीन की प्रतिक्रिया से इसे तैयार किया, और बैलर्ड (Balard) ने इसे अमोनिया और हाइपोक्लोरस ऐसिड के योग से तैयार किया।

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

$$NH_3 + 3Cl_2 = NCl_3 + 3HCl$$

$$NH_3 + 3HClO = NCl_3 + 3H_2O$$

बौटगर और कोल्बे (Bottger and Kolbe) ने यह देखा कि अमोनियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से भी यह बनता है—

NH_4Cl
↙ ↘ कैथोड पर
एनोड पर NH_4^+

$Cl_2 \leftarrow Cl^-$

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

डेवी और फैरेडे का तो विचार था कि नाइट्रोजन क्लोराइड का सूत्र NCl_4 है, पर गैटरमन (Gattermann) ने यह सिद्ध किया कि इसका सूत्र NCl_3 है। उसने इसे अमोनिया के साथ प्रतिकृत करके विभक्त किया और जो अमोनियम क्लोराइड बना उससे पता लगाया कि नाइट्रोजन क्लोराइड में कितना क्लोरीन है—

$$NCl_3 + 4NH_3 = N_2 + 3NH_4Cl$$

उसे पता चला कि इसमें ८९.१% क्लोरीन है। NCl_3 सूत्र के आधार पर भी इतना ही ८८.१७% ठहरता है।

नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड बैंज़ीन के विलयन में दुर्घटनायें नहीं देता। यदि ब्लीचिंग पाउडर और अमोनियम क्लोराइड के अम्लीय विलयनों को बैंज़ीन के साथ हिलाया जाय तो यह त्रिक्लोराइड बैंज़ीन में चला जायगा। बिना मौलिक लेखों की सावधानियाँ पढ़े इसे तैयार करने का प्रयत्न नहीं करना चाहिये।

वस्तुतः अमोनिया के क्लोरीनिकरण में तीन अवस्थायें आती हैं जिनमें क्रमशः तीन निम्न पदार्थ बनते हैं—

$NH_3 + Cl_2 = NH_2Cl + HCl$...एक-क्लोरेमिन

$NH_2Cl + Cl_2 = NHCl_2 + HCl$...द्वि-क्लोरेमिन

$NHCl_2 + Cl_2 = NCl_3 + HCl$...त्रि-क्लोरेमिन

अमोनिया और सोडियम हाइपोक्लोराइट की तुल्यांणु मात्रायें लेकर मिश्रण को शून्य में स्रवण करके जो गैस निकलें उन्हें K_2CO_3 पर शुष्क करें और फिर गैस को द्रव वायु से द्रवीभूत करें तो **एक-क्लोरेमिन**, NH^2Cl, के नीरंग मणिभ बनते हैं जिनका द्रवणांक—६६° है।

$$NaOCl + NH_3 = NaOH + NH_2Cl$$

नाइट्रोसिल क्लोराइड, NOCl—(१) अम्लराज का उल्लेख करते समय कहा जा चुका है कि नाइट्रिक और हाइड्रोक्लोरिक दोनों ऐसिडों को मिलाने पर नाइट्रोसिल क्लोराइड बनता है। मिश्रण को गरम करने पर नारंगी रंग की जो गैसें निकलती हैं, वे नाइट्रोसिल क्लोराइड और क्लोरीन का मिश्रण हैं।

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

इस मिश्रण को कैलसियम क्लोराइड द्वारा शुष्क करके यदि सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में होकर प्रवाहित किया जाय तो नाइट्रोसिल क्लोराइड का शोषण हो जाता है, और क्लोरीन आगे निकल जाती है—

$$NOCl + SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \rightarrow SO_2\begin{cases}O{\cdot}NO\\OH\end{cases} + HCl$$

इस प्रकार बने नाइट्रोसो-सलफ्यूरिक ऐसिड को सोडियम क्लोराइड पर गिरा कर गरम किया जाय तो शुद्ध नाइट्रोसिल क्लोराइड फिर मिल जाता है।

$$SO_2 \begin{cases} O.NO \\ OH \end{cases} + NaCl \rightarrow SO_2 \begin{cases} ONa \\ OH \end{cases} + NOCl$$

(२) नाइट्रिक ऑक्साइड और क्लोरीन के योग से भी धूप में या जान्तव कोयले की उपस्थिति में ४०°–५०° पर नाइट्रोसिल क्लोराइड बनता है—

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

(३) पोटैसियम नाइट्राइट और फॉसफोरस पंचक्लोराइड के योग से भी यह बनता है—

$$KNO_2 + PCl_5 = KCl + POCl_3 + NOCl$$

नाइट्रोसिल क्लोराइड नारंगी रंग की गैस है, जिसमें दमघोट गन्ध होती है। हिमकारी मिश्रण द्वारा शीघ्र द्रवीभूत की जा सकती है। द्रव का क्वथनांक –५·५° है, और द्रवणांक–६४·५°।

क्षारों के योग से यह नाइट्राइट देती है—

$$NOCl + 2KOH = KCl + KNO_2 + H_2O$$

स्वर्ण और प्लैटिनम पर तो इसका असर नहीं होता, पर पारे के साथ प्रतिक्रिया होती है—

$$2Hg + 2NOCl = Hg_2Cl_2 + 2NO$$

इसी प्रकार की प्रतिक्रिया अन्य धातुओं के साथ भी होती है—

$$Zn + 2NOCl = ZnCl_2 + 2NO$$

यह गैस ७००° तक स्थायी है, पर और अधिक गरम करने पर विभक्त हो जाती है—

$$2NOCl \rightleftharpoons 2NO + Cl_2$$

बहुत से क्लोराइडों के साथ यह योगजात (additive) यौगिक भी बनाता है, जैसे $ZnCl_2.NOCl$, या $FeCl_3 \cdot NOCl$। कार्बनिक यौगिकों के द्विगुण बन्धनों पर इसकी प्रतिक्रिया होती है—

$$>C=C< + NOCl \rightarrow >\underset{NO}{\underset{|}{C}}-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}<$$

नाइट्रिल क्लोराइड (Nitryl chloride) NO_2Cl—नाइट्रोसिल क्लोराइड और ओज़ोन की प्रतिक्रिया से यह बनता है—

$$NOCl + O_3 = NO_2Cl + O_2$$

यह नीरंग गैस है जो –१५° पर द्रवीभूत होती है।

नाइट्रोजन त्रिब्रोमाइड, NBr_3—यह पानी के भीतर पोटैसियम ब्रोमाइड और नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड के योग से बनता है—

$$NCl_3 + 3KBr = NBr_3 + 3KCl$$

यह लाल विस्फोटक तैल है, और इसमें तीक्ष्ण कटु गन्ध होती है।

नाइट्रोसिल ब्रोमाइड, NOBr—ब्रोमीन में –१५° पर नाइट्रिक ऑक्साइड गैस प्रवाहित करने पर एक काला-भूरा द्रव मिलता है जो नाइट्रोसिल ब्रोमाइड है। इसका क्वथनांक—२° है। साधारण तापक्रम पर नाइट्रिक ऑक्साइड और ब्रोमीन के योग से $NOBr.Br_2$ बनता है।

नाइट्रोसिल ब्रोमाइड अस्थायी पदार्थ है। २०° तक गरम किये जाने पर यह विभक्त हो जाता है—

$$2NOBr = 2NO + Br_2$$

नाइट्रोजन त्रिआयोडाइड, $NI_3.NH_3$—सन् १८१२ में कूर्टो (Courtois) ने अमोनिया और आयोडीन के योग से एक काला विस्फोटक पदार्थ बनाया। ग्लैडस्टन (Gladstone, १८५१) ने इसका सूत्र NHI_2 समझा और स्टालस्मिथ (Stahlschmidt, १८६३) के अनुसार इसका सूत्र NI_3 माना जाने लगा। सन् १८५२ में बुन्सन (Bunsen) ने आयोडीन के एलकोहलीय विलयन और अमोनिया के योग से $N_2H_3I_3$ अर्थात् $NH_3.NI_3$ तैयार किया।

सन् १९०० में चैट्टेवे (Chattaway) और ऑर्टन (Orton) ने अमोनिया और जलीय आयोडीन के योग से बने यौगिक को स्पष्टतः $NH_3.NI_3$ सिद्ध किया। उन्होंने सेलीवानॉफ (Selivanoff, १८६४) के इस मत की पुष्टि की कि प्रतिक्रिया में पहले हाइपोआयोडस ऐसिड बनता है—

$$NH_4OH + I_2 = NH_4I + HOI$$

$$NH_3 + HOI = NH_4OI$$

हाइपोआयोडाइट

$$3NH_4OI \rightleftharpoons N_2H_3I_3 + NH_4OH + 2H_2O$$

आयोडीन क्लोराइड और अमोनिया के योग से भी यह बनता है—

$$ICl + 2NH_4OH = NH_4OI + NH_4Cl + H_2O$$
$$3NH_4OI \rightleftharpoons N_2H_3I_3 + NH_4OH + 2H_2O$$

इस नाइट्रोजन आयोडाइड के मणिभों का रंग ताँबे का सा होता है। रजत नाइट्रेट के साथ यह विस्फोटक $NAgI_2$ देता है। संभवतः यह $NI_3.AgNH_2$ है।

सोडियम सलफाइट के योग से यह आयोडाइड निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$N_2H_3I_3 + 3Na_2SO_3 + 3H_2O = 3Na_2SO_4 + 2NH_4I + HI$$

मुक्त हाइड्रोआयोडिक ऐसिड का बेराइटा विलयन से अनुमापन कर सकते हैं, और रजत नाइट्रेट से अवक्षिप्त करके आयोडीन का परिमाण मालूम हो सकता है। इन प्रयोगों के आधार पर भी इसके संगठन की पुष्टि होती है।

नाइट्रोजन आयोडाइड उपचायक पदार्थ है। यह सलफाइट को सलफेट में, और आर्सेनाइट को आर्सेनेट में परिणत कर देता है।

विशुद्ध त्रिआयोडाइड, NI_3—यह शुष्क अमोनिया गैस और पोटैसियम द्विब्रोमो-आयोडाइड, $KIBr_2$, के योग से बनाया गया है। यह काला विस्फोटक पदार्थ है—

$$3KIBr_2 + 4NH_3 = 3NH_4Br + 3KBr + NI_3$$

आयोडो-ऐज़ाइड, N_3I—आयोडीन और रजत ऐज़ाइड, AgN_3, के योग से यह बनाया गया है—

$$AgN_3 + I_2 = AgI + N$$

यह पीला विस्फोटक पदार्थ है।

नाइट्रोजन सलफाइड—नाइट्रोजन के दो सलफाइड उल्लेखनीय हैं, N_4S_4 और N_2S_5। यदि बैंज़ीन (या क्लोरोफार्म) में गन्धक क्लोराइड और क्लोरीन घोला जाय और फिर इस पर शुष्क अमोनिया की प्रतिक्रिया की जाय, तो N_4S_4 बनता है।

$$4NH_3 + 2S_2Cl_2 + 4Cl_2 = N_4S_4 + 12HCl$$

थायोनिल क्लोराइड और अमोनिया के योग से भी यह बनता है। यह

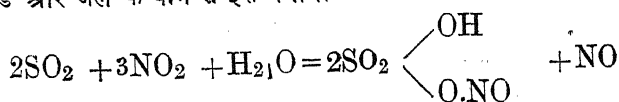
नारंगी रंग का मणिभीय पदार्थ है, जिसका द्रवणांक १७८° है। यह ठंडे पानी के योग से विभक्त हो जाता है।

क्लोरीन के साथ यह योगजात-यौगिक $N_4S_4Cl_4$ बनाता है और गन्धक क्लोराइड के साथ **थायेज़िल** (thiazyl) **क्लोराइड**, N_3S_4Cl, जो नाइट्रिक ऐसिड के योग से **थायेज़िल नाइट्रेट**, $N_3S_4NO_3$, देता है।

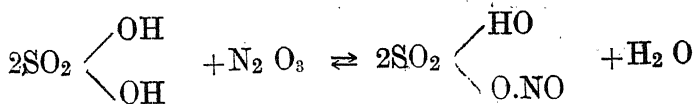
नाइट्रोजन सलफाइड की रचना इस प्रकार है—

$$S=S\begin{cases} N-S\equiv N \\ N-S\equiv N \end{cases}$$

नाइट्रोजन सलफाइड को कार्बन द्विसलफाइड के साथ १००° पर प्रतिकृत करने पर **नाइट्रोजन पंचसलफाइड**, N_2S_5, बनता है। यह गहरे लाल रंग का द्रव है, जिसका द्रवणांक १०°–११° है। यह गरम करने पर विभक्त हो जाता है।

नाइट्रोसिल सलफेट, NO_2HSO_4—सलफ्यूरिक ऐसिड की सीस-वेश्म विधि में यह मध्यवर्ती यौगिक बनता है। क्लीमेंट (Clement) और डिसोर्मीज़ (Desormes) ने नाइट्रोजन परौक्साइड, गन्धक द्विऑक्साइड और जल के योग से इसे बनाया—

$$2SO_2 + 3NO_2 + H_2O = 2SO_2\begin{cases} OH \\ O.NO \end{cases} + NO$$

आर्सेनिक द्विऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से जो लाल वाष्पें निकलती हैं, उन्हें सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में प्रवाहित करके यह आसानी से बनाया जा सकता है (लाल वाष्पें $NO_2 + NO \rightleftharpoons N_2O_3$ की होती हैं)।

$$2SO_2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + N_2O_3 \rightleftharpoons 2SO_2\begin{cases} HO \\ O.NO \end{cases} + H_2O$$

इस नाइट्रोसिल सलफेट के मणिभ पृथक् होने लगते हैं। ये मणिभ पानी के योग से विभक्त हो जाते हैं, और लाल भाप बुदबुदाने लगती हैं। इस प्रकार उपर्युक्त प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है।

गन्धक द्विऑक्साइड और धूमवान नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी नाइट्रोसिल सलफेट बनता है।

$$SO_2 + HNO_3 = SO_2 \langle {}^{H}_{ONO}$$

नाइट्रोसिल सलफेट को नाइट्रोसलफोनिक ऐसिड भी कहते हैं। इसके रवों को ७३° तक गरम किया जाय तो द्विनाइट्रो-पायरो-सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$\begin{matrix} SO_2 \langle {}^{O\cdot NO}_{OH} \\ SO_2 \langle {}^{OH}_{O\cdot NO} \end{matrix} = \begin{matrix} SO_2 \langle {}^{O\cdot NO} \\ \quad O \\ SO_2 \langle {}_{O\cdot NO} \end{matrix} + H_2O$$

$$= S_2O_5(O\cdot NO)_2$$

यह सफेद मणिभीय पदार्थ है, जिसका द्रवणांक २१७° और क्वथनांक ३६०° है। द्रव गन्धक द्विऑक्साइड में नाइट्रोजन परौक्साइड प्रवाहित करके भी यह बनाया जा सकता है—

$$2SO_2 + 3NO_2 = S_2O\ (O\cdot NO)_2 + NO$$

प्रश्न

१. प्रकृति में नाइट्रोजन-चक्र किस प्रकार कार्य्य करता है, इसकी व्याख्या करो। (पूर्वी पंजाब, १६४८)

२. सक्रिय नाइट्रोजन कैसे तैयार किया जाता है ? इसके गुण बताओ। इसकी सक्रियता की व्याख्या किस प्रकार की जा सकती है ? (प्रयाग, १६४७)

३. नाइट्रोजन समूह के तत्त्वों के रासायनिक गुणों का विवरण दो। धातु और अधातुओं का भेद कैसे समझा जा सकता है ? इसकी व्याख्या इस समूह के तत्त्वों का उदाहरण दे कर करो। (प्रयाग, १६४४)

४. नाइट्रिक ऐसिड तैयार करने की रासायनिक विधि क्या है ? इन विधियों के आधारभूत सिद्धान्तों का वर्णन दो। (पंजाब, १६४१)

५. नाइट्रोजन समूह के तत्वों के हाइड्राइडों के गुण और उनके बनाने की विधियाँ दो। (लखनऊ, १६४३)

६. नाइट्रोजन स्थिरीकरण (निग्रहण) से तुम क्या समझते हो? वायुमंडल के नाइट्रोजन के स्थिरीकरण की विधियाँ क्या हैं? (नागपुर १६४२, दिल्ली १६३८, प्रयाग १६४६)

७. नाइट्रिक ऐसिड की कार्बन, सलफर और फॉसफोरस पर क्या क्रियायें होती हैं?

८. धातुओं पर नाइट्रिक ऐसिड की क्या क्रियायें होती हैं?

६. नाइट्रस ऐसिड की उपचायक प्रतिक्रियाओं का वर्णन दो। इस ऐसिड का संगठन बताओ।

१०. नाइट्रोजन के कौन ऑक्साइड अनुचुम्बकीय हैं, और क्यों?

११. हाइड्रौक्सिलेमिन कैसे तैयार करोगे? इसके साथ होने वाली अपचायक प्रतिक्रियायें दो।

१२. नाइट्रोजन के हेलाइडों का वर्णन दो। नाइट्रोसिल और नाइट्रिल यौगिक क्या हैं?

अध्याय १७

पंचम समूह के तत्त्व (२)—फॉसफोरस

नाइट्रोजन के बाद पंचम समूह में फॉसफोरस, आर्सेनिक, एण्टीमनी और बिसमथ उल्लेखनीय हैं। आर्सेनिक और एण्टीमनी के यौगिकों में बहुत समानता है। उपसमूह की शाखाओं का आरंभ फॉसफोरस के बाद से होता है। बिसमथ में धातु के गुण प्रबल हैं।

फॉसफोरस, P

[Phosphorus]

फॉसफोरस प्रकृति में मुक्त अवस्था में नहीं पाया जाता। यह हमारे शरीर की हड्डियों में फॉसफेट के रूप में विद्यमान है। प्रकृति में भी खनिजों में फॉसफेटों की बड़ी व्यापकता है। त्रिकैलसियम फॉसफेट, फॉसफोराइट (Phosphorite), $Ca_3(PO_4)_2$, इन सब में अधिक उल्लेखनीय है। क्लोर ऐपेटाइट (chlorapatite), $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$; फ्लोरऐपेटाइट, (fluorapatite) $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 4CaF_2$. आदि अन्य महत्त्वपूर्ण फॉसफेट खनिज हैं। भूमि में भी फॉसफेट पाये जाते हैं। जिस प्रकार वनस्पतियों और पौधों के लिये नाइट्रोजन की खाद का महत्त्व है, उसी प्रकार खेतों को फॉसफेट खाद भी मिलनी चाहिये।

हमारे जीवन के लिये भी फॉसफोरस की आवश्यकता है, क्योंकि हमारे शरीर को सुदृढ़ बनाने के लिये जो हड्डियाँ हैं, वे कैलसियम फॉसफेट से ही बनती हैं। इतना लाभ अवश्य है कि खेतों में विनाइट्रिकारक बक्टीरियों के कारण जिस प्रकार नाइट्रोजनिक यौगिक नष्ट हो जाते हैं, और खेतों में नाइट्रोजन की कमी हो जाती है, उस तरह का कोई जीवाणु फॉसफेटों को नष्ट करने वाला नहीं है। पौधे नष्ट होने पर अपना फॉसफेट भूमि को वापस दे देते हैं। पर जो फॉसफेट मनुष्य के शरीर में चला जाता है वह खेतों को वापस नहीं मिलता। शरीरान्त के बाद शरीर जला कर हड्डियाँ नदी में प्रवाहित कर दी जाती हैं, और यह मूल्यवान फॉसफेट बह कर समुद्र में पहुँच जाता है। जिन लोगों की शव कबरों में दफना दी जाती हैं, उनका समस्त फॉसफेट कबरिस्तान में ही गड़ा रह जाता है। इन कबरिस्तानों में कहीं

खेती तो होती नहीं, और न इनकी खुदाई ही होती है। इस प्रकार मनुष्य जो फॉसफेट लेता है, वह जमीन को बहुधा वापस नहीं देता। इसलिये आवश्यक है कि खेतों में कृत्रिम फॉसफेट खाद डाली जाय।

प्रकृति में फॉसफेट चक्र

चित्र ३८—फॉसफेट चक्र

श्वेत फॉसफोरस की प्राप्ति—यह कभी प्रयोगशाला में बनाया नहीं जाता। बाज़ार से दण्डिकाओं के रूप में आता है जो पानी में डूबी रहती हैं। फाँसफोरस या तो हड्डी की राख से बनता है जिसमें कैलसियम फॉसफेट होता है, या खनिजों से तैयार किया जाता है। हड्डियों में कैलसियम फॉसफेट के अतिरिक्त (१) जिलेटिन (सरेस) होता है जिसे पानी के साथ उबाल कर अलग करते हैं, (२) कुछ स्निग्ध पदार्थ (वसा) होते हैं जिन्हें कार्बन द्विसलफाइड या अन्य विलायकों से अलग कर सकते हैं, और (३) कुछ नाइट्रोजनिक पदार्थ रहता है जो भभके में गरम करने पर दूर हो जाता है।

इन तीनों चीज़ों को हड्डी में से निकाल कर, आग में हड्डी को जलाते हैं और जो राख मिलती है उससे फॉसफोरस निकाला जाता है।

हड्डी की राख से फॉसफोरस—हड्डी की राख में १·६ घनत्व का सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड मिलाया जाता है। ऐसा करने पर अविलेय कैलसियम सलफेट तो अवक्षिप्त हो जाता है, और फॉसफेारिक ऐसिड विलयन में चला जाता है—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4$$

छान कर सलफेट को अलग कर देते हैं। जो फॉसफोरिक ऐसिड का विलयन रहा, उसे उड़ा कर गाढ़ा चासनी सा करते हैं। इसमें फिर २५% लकड़ी का कोयला या कोक मिलाते हैं, और गरम करके सुखा लेते हैं, फिर अपावृत्त भट्टी (muffle furnace) में गरम करते हैं। प्रतिक्रिया में फॉसफोरिक ऐसिड पहले तो मेटाफाँसफेारिक ऐसिड में परिणत होता है; और फिर श्वेत ताप तक कोयले के साथ दहक कर अपचित हो जाता है। इस प्रकार फॉसफेारस की जो भापें उठीं वे लोहे के नलों में होकर पानी की नाँदों में ठंढी होकर जम जाती हैं—

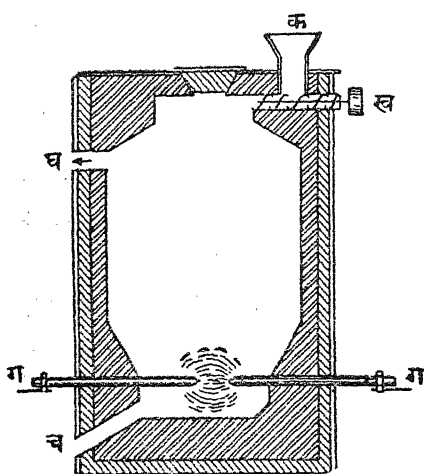
$$H_3PO_4 = H_2O + HPO_3$$

$$2HPO_3 + 6C = H_2 + 2P + 6CO$$

हड्डी → हड्डी का कोयला → हड्डी की राख —H_2SO_4→ $CaSO_4$ + फॉसफोरिक ऐसिड

फॉसफोरिक ऐसिड ↓ गरम → मेटा फॉसफेारिक ऐसिड → फॉसफेारस

इस प्रकार प्राप्त फॉसफेारस में थोड़ा सा घुला कार्बन भी रहता है। पानी के भीतर ही भीतर इसे फिर पिघलाते हैं, और क्रोमिक ऐसिड के योग

से अशुद्धियों को उपचित कर देते हैं। जो स्वच्छ फॉसफोरस रह जाता है, उसकी दण्डिकायें ढाल लेते हैं।

खनिज से फॉसफोरस—फॉसफोरस बनाने की आधुनिक विधि में खनिजों के कैलसियम फॉसफेट का उपयोग किया जाता है। इसमें कोक और बालू मिलाते हैं। तीनों के मिश्रण को अच्छी तरह सुखा लेते हैं। और फिर ऊपर "हौपर" (क) से बिजली की भट्टी में छोड़ते हैं। यह भट्टी लोहे की टंकी के समान है जिसके भीतर आग्नेय ईंटों का अस्तर लगा होता है। ऊपर की ओर एक पार्श्व में वाष्पों के निकलने का एक मार्ग (घ) होता है। भट्टी के अगल बगल कार्बन के दो

चित्र ९५—खनिज से फॉसफोरस

विद्युत् द्वार (एलेक्ट्रोड) होते हैं (ग)। बिजली प्रवाहित करके भट्टी में ११५०° का तापक्रम लाते हैं। इस तापक्रम पर स्रवण आरंभ होता है, और फिर तापक्रम धीरे धीरे १५००° तक बढ़ा देते हैं।

कैलसियम फॉसफेट और बालू की प्रतिक्रिया से ऊँचे तापक्रम पर (११५०° पर) पहले फॉसफोरस पंचौक्साइड मुक्त होता है—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

बाद को यह पंचौक्साइड कार्बन से अपचित होकर फॉसफोरस देता है—

$$2P_2O_5 + 10C = P_4 + 10CO$$

कैलसियम सिलिकेट १२५०° के निकट गलता है। १४००° के निकट तक गल कर द्रव हो जाता है। भट्टी के पेंदे के पास एक छेद (च) होता है, उसमें से यह समय समय पर बहा लिया जाता है। हॉपर में से और खनिज भट्टी में छोड़ देते हैं।

इस प्रकार प्राप्त फॉसफोरस कुछ गन्दे रंग का होता है। इसे पानी के

भीतर ही गलाते हैं, और इसमें सोडियम द्विक्रोमेट का ४% विलयन अम्ली-कृत करके डालते हैं, मिश्रण को कुछ घंटे रख छोड़ते हैं। फिर क्रोमद्रव को निकाल कर फेंक देते हैं। इस प्रकार जो पीला फॉसफोरस मिला उसे गरम पानी से धोते हैं, और कैनवस के थैलों में छानते हैं। बाद को इसकी दण्डिकायें ढाल ली जाती हैं और काँच या टीन के बर्त्तनों में पानी के भीतर रक्खी जाती हैं।

लाल फॉसफोरस—हवा की अनुपस्थिति में पीले या श्वेत फॉसफोरस को २४०°–२५०° तक गरम करने पर लाल फॉसफोरस बनता है। यदि तापक्रम और ऊँचा लिया जाय तो लाल फॉसफोरस फिर पीला बन जाता है। पीले फॉसफोरस का क्वथनांक २८७° के निकट है। इस तापक्रम पर बन्द बर्त्तन में यदि फॉसफोरस को कुछ मिनटों तक गरम होने दिया जाय तो यह लाल बन जाता है। यदि इसमें आयोडीन का सूक्ष्म अंश मिला दिया जाय तो यह परिवर्त्तन और शीघ्र होता है। प्रतिक्रिया यह है—

श्वेत फॉसफोरस ⇌ लाल फॉसफोरस + ३·७ केलॉरी।

परिवर्त्तन करने के लिये श्वेत फॉसफोरस को लोहे के अण्डाकार बर्त्तन में गरम करते हैं। इसमें एक सीधी ऊर्ध्व नली होती है जिसमें एक संरक्षक वाल्व भी होता है। इस्पात की नलियों में बन्द दो थर्मामीटर भी इसमें तापक्रम के नियंत्रण के लिये लगे होते हैं।

जब परिवर्त्तन समाप्त हो जाय, तो प्राप्त पदार्थ को कॉस्टिक सोडा के विलयन से प्रतिकृत करते हैं। यदि श्वेत फॉसफोरस कुछ भी बचा होगा, तो इसमें घुल जायगा। लाल फॉसफोरस को धोकर फिर सुखा लिया जाता है।

फॉसफोरस के गुण—लाल और श्वेत फॉसफोरस के भौतिक गुण नीचे की सारणी में दिये जाते हैं—

	लाल फॉसफोरस	श्वेत फॉसफोरस
द्रवणांक	६००–६१५°	४३·३°
क्वथनांक	बहुत ऊँचा	२६०°
घनत्व	२·१६	१·८३६
पानी में विलेयता	अविलेय	बहुत थोड़ा विलेय
अन्य विलायकों में विलेयता	अविलेय	ईथर, कार्बन द्विसलफाइड, तारपीन आदि में विलेय

श्वेत या पीला फॉसफोरस—यह मोम की तरह अल्प-पारदर्शक श्वेत पदार्थ है। ५·५° के निकट यह भंजनशील हो जाता है, पर १५° के ऊपर मोम सा नरम हो जाता है। ४३° के निकट यह पिघलता है, और पीला द्रव मिलता है। यह पानी के भीतर ही पिघलाया जाता है। २६०° के निकट उबल कर नीरंग वाष्पें देता है। ५१२° और १०४०° के बीच में इसका वाष्प घनत्व ६२ के लगभग है, जिसके अनुसार अणुभार १२४ हुआ। अतः इसके अणु का सूत्र P_4 हुआ, अर्थात् इसका अणु चतुः-परमाणुक है। १५००°–१७००° के बीच में वाष्प घनत्व कम हो जाता है और निम्न साम्य स्थापित होता है—

$$P_4 \rightleftharpoons 2P_2$$

१२००° पर ५०% P_2, और ८००° पर केवल १०% P_2 रहता है। १ भाग कार्बन द्विसलफाइड में यह ६ भाग विलेय है। ईथर और सुगन्धित तैलों में भी कुछ विलेय है।

फॉसफोरस ज्वलनशील सक्रिय पदार्थ है। ४५° पर ही हवा में आग पकड़ लेता है। इसीलिये इसे पानी के भीतर रखते हैं। अँधेरे में यह हरी आभा से चमकता है। कारण यह है कि बहुत धीरे धीरे इसका उपचयन होता रहता है। इस दृश्य को **प्रस्फुरण** या **स्फुरण** (phosphorescence) कहते हैं।

फॉसफोरस त्वचा पर घाव करता है, और विषैला भी है। ०·१५ ग्राम सेवन से मृत्यु संभव है। कभी कभी मृत्यु ०·०४ ग्राम से ही हो जाती है। चूहों को मारने में काम आता है। लहसुन की सी गन्ध और इसका स्वाद चूहों को आकर्षक प्रतीत होता है। पहले जब दियासलाइयों पर पीला फॉस-

फोरस लगा था, तो चूहे दियासलाइयों को खाने आते थे, और आग भी लगा देते थे जिनसे दुर्घटनायें हो जाती थीं। इस फॉसफोरस की वाष्पें भी विषैली होती हैं। इसके व्यवसाय में कार्य करने वाले मजदूरों के दाँत हिलने लगते हैं, और नीचे के जबड़े की हड्डियाँ भी क्षीण हो जाती हैं।

लाल फॉसफोरस—इसका रंग लोहे की तरह धूसर होता है। यह एलकोहलीय पोटाश में विलेय है, और घुल कर लाल रंग देता है। इस विलयन में ऐसिड डालने पर यह अवक्षिप्त हो जाता है। यह हवा में जल्दी आग नहीं पकड़ता। इसे आसानी से २६०° तक गरम कर सकते हैं। इसे पानी के भीतर नहीं रखना पड़ता। यह क्लोरीन से भी आसानी से नहीं संयुक्त होता जैसा कि श्वेत फॉसफोरस। यह विद्युत् का चालक नहीं है। इसके रॉम्भोफलकीय सूक्ष्म मणिभ होते हैं। कुछ रसायनज्ञों की धारणा है कि लाल फॉसफोरस फॉसफोरस का विशुद्ध बहुरूप नहीं है। यह फॉसफोरस धातु और सिन्दूरी फॉसफोरस का ठोस विलयन है क्योंकि इसके दहन-ताप (heat of combustion) आदि गुण परिवर्त्तित होते रहते हैं।

सिन्दूरी या सुर्ख फॉसफोरस (Scarlet phosphorus)—यदि फॉस-फोरस त्रिब्रोमाइड में मामूली फॉसफोरस का १०% विलयन लिया जाय और १० घंटे गरम किया जाय तो तलैटी में सिन्दूरी फॉसफोरस बैठ जायगा। वैसे तो यह लाल फॉसफोरस से मिलता जुलता है, पर उसकी अपेक्षा कहीं अधिक क्रियाशील है। पर फिर भी हवा में उतनी जल्दी उपचित नहीं होता जितना कि श्वेत फॉसफोरस। यह क्षारों में विलेय है, और फॉसफीन देता है, और ताम्र सलफेट विलयन का भी अपचयन करता है। यह नाइट्रिक ऐसिड के साथ भी उग्र प्रतिक्रिया करता है। सिन्दूरी फ़ॉसफोरस विषैला नहीं है।

फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड को पारे के साथ २४०° पर गरम करने पर भी शुद्ध सिन्दूरी फॉसफोरस बनता है—

$$2PBr_3 + 3Hg = 3HgBr_2 + 2P$$

बीटा-श्वेत फॉसफोरस—साधारण श्वेत फॉसफोरस तो ऐलफा-श्वेत फॉसफोरस है। यदि इसे—७६·६° तक ठंडा किया जाय अथवा ऐलफा-श्वेत फॉसफोरस पर १२००० वायुमंडल का दाब डाला जाय तो यह बीटा-श्वेत फॉसफोरस में परिणत हो जाता है। इसके मणिभ षट्कोणीय जाति के हैं।

गामा-श्वेत फॉसफोरस—वर्नन (Vernon) के कथनानुसार श्वेत

फॉसफोरस का एक तीसरा रूप तब प्रकट होता है जब द्रव फॉसफोरस को बहुत धीरे धीरे ठंढा होने दिया जाता है। इसका द्रवणांक ४५·३° है और घनत्व १·८२७।

फॉसफोरस धातु या ऐलफा-श्याम फॉसफोरस—सन् १८६५ में हिट्टर्फ (Hittorf) ने बताया कि ५३०° पर बन्द नली में यदि साधारण लाल फॉसफोरस को गरम किया जाय, और नली का ऊपरी सिरा ४४° पर रक्खा जाय, तो ऐलफा-श्याम फॉसफोरस बनता है। इसके चमकदार अपारदर्शी मणिभ एकानताक्ष या राम्भो-फलकीय जाति के होते हैं। मणिभों का आपेक्षिक घनत्व २·३१६ है। यह हवा में उपचित नहीं होते। इनका ऊर्ध्वपातन होता है (उक्त नली में उड़ कर ठंढे भाग में जमा हो जाते हैं)। यदि बन्द नली में फॉसफोरस को पिघले सीसे में ४००° पर रक्खा जाय और मणिभ बनने दिये जायं, तब भी ऐलफा-श्याम फॉसफोरस बनता है। बाद को हलके नाइट्रिक ऐसिड के योग से सीसा तो घोल लिया जाता है, और ऐलफा-श्याम फॉसफोरस बच रहता है। यह फॉसफोरस विद्युत् का चालक नहीं है।

बीटा-श्याम फॉसफोरस—श्वेत फॉसफोरस को २००° पर १२००० किलोग्राम प्रति वर्ग सेंटीमीटर के दाब पर रखने से यह बनता है। इसका घनत्व २·६९ और द्रवणांक के ५८७·५° है। यह ४००° पर भी हवा में नहीं जलता। यह बिजली का अच्छा चालक है।

बैंजनी फॉसफोरस—श्वेत फासफोरस में सोडियम का सूक्ष्मांश मिला कर बहुत ऊँचे दाब पर २००° पर रखने पर बैंजनी फासफोरस बनता है। यह मणिभीय पदार्थ है। घनत्व २·३५ है और द्रवणांक ५८६·५°।

फॉसफोरस के रासायनिक गुण—लाल और श्वेत फॉसफोरस दोनों क्रियावान् पदार्थ हैं, पर श्वेत फॉसफोरस तो बहुत ही कर्मण्य है। दोनों ही हवा या ऑक्सीजन में जल कर मुख्यतया फॉसफोरस पंचौक्साइड देते हैं और कुछ त्रिऑक्साइड भी बनता है—

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5 \text{ या } P_4O_{10}$$
$$P_4 + 3O_2 = 2P_2O_3$$

श्वेत फासफोरस हवा के साधारण तापक्रम पर ही ऑक्सीजन से संयुक्त होता रहता है (और P_2O_3 मुख्यतया बनता है), और इस प्रतिक्रिया में जो शक्ति विसर्जित होती है उसके कारण यह चमकता रहता है (स्फुरण)।

फॉसफोरस की इस आभा (glow) को ज्वाला ही समझा जा सकता है क्योंकि इसमें वह ज्वलनशील पदार्थ होता है, जो ऑक्सीजन से संयुक्त हो ही रहा हो। हवा के प्रवाह से इस आभा को फॉसफोरस से दूर भी खिसकाया जा सकता है। पर अन्य ज्वालाओं की अपेक्षा यह ज्वाला बहुत ठंढी है। अतः इसे "ठंढी ज्वाला" (cold flame) कहा जाता है। अन्य ठंढी ज्वालायें भी ज्ञात हैं। थायोफासफोरिल फ्लोराइड की ज्वाला में तो हाथ रक्खा जा सकता है, और हाथ में जलन नहीं मालूम होती।

फॉसफोरस की आभा के लिये ऑक्सीजन के दाब की एक विशेष सीमा आवश्यक है (१ से ६०० मि० मी० दाब)। १ मि० मी० से कम के दाब में भी आभा मिट जाती है, और ६०० मि० मी० से अधिक के दाब में भी नहीं रह पाती। आभा बनते समय कई प्रतिक्रियाओं की शृंखला चलती है। प्रतिक्रियायें इस प्रकार हैं—

$$P_4 \rightarrow 2P_2$$

$P_2 +$ ऑक्सीजन $\rightarrow$ फॉसफोरस ऑक्साइड* + विकिरण

$P_4 +$ फॉसफोरस ऑक्साइड* $\rightarrow 2P_2 +$ फॉसफोरस ऑक्साइड

तारक चिह्न (*) लगा ऑक्साइड सक्रिय या उत्तेजित जाति का है।

लाल फॉसफोरस २६०° के निकट ही आग पकड़ता है। अतः यह निरापद पदार्थ है। लाल और श्वेत फॉसफोरस हैलोजनों से शीघ्र संयुक्त होते हैं, श्वेत फॉसफोरस तो बहुत ही शीघ्र। प्रतिक्रिया में पहले तो त्रि-हैलाइड बनता है और बाद को पंच हैलाइड—

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$
$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$
$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3$$
$$PBr_3 + Br_2 = PBr_5$$

फॉसफोरस और गन्धक के योग से कई सलफाइड बनते हैं जिनमें P_4S_3 और P_2S_5 मुख्य हैं। P_4S_3 का उपयोग दियासलाइयों में होता है।

धातुओं के योग से फॉसफोरस फॉसफाइड बनाता है। जैसे सोडियम के साथ Na_3P। मटर के दाने के बराबर सोडियम लेकर बन्द मूषा में इतने ही बड़े शुष्क फॉसफोरस के दाने के साथ गरम करो। लपक उठेगी, और

तत्क्षण सोडियम फॉसफाइड बनेगा। पानी में डालने पर ही यह जल उठता है, क्योंकि फॉसफीन गैस बनती है।

फॉसफोरस प्रबल अपचायक पदार्थ है। इसको ईथर में घोल कर स्वर्ण क्लोराइड या प्लैटिनिक क्लोराइड के विलयन में छोड़ें तो श्लैष (कोलायडीय) स्वर्ण या श्लैष प्लैटिनम मिलेगा। नाइट्रिक ऐसिड के संपर्क से फॉसफोरस ऑर्थो-फॉसफोरिक ऐसिड में परिणत हो जाता है। ये प्रयोग श्वेत फासफोरस से करने चाहिये। ताम्र सलफेट को भी श्वेत फॉसफोरस अपचित करके ताम्र-फॉसफाइड और धातु ताँबा देता है।

(क) $AuCl_3 + P = Au + PCl_3$
$PCl_3 + H_2O = 2HCl + POCl_3$

(ख) $P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$

(ग) $4P + 3CuSO_4 + 6H_2O = Cu_3P_2 + 2H_3PO_3 + 3H_2SO_4$
$Cu_3P_2 + 5CuSO_4 + 8H_2O = 8Cu + 5H_2SO_4 + 2H_3PO_4$

श्वेत फॉसफोरस कास्टिक सोडा के योग से फॉसफीन देता है—

$$4P + 3NaOH + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3$$

पर लाल फॉसफोरस कास्टिक सोडा के योग से प्रतिकृत नहीं होता।

कास्टिक सोडा और श्वेत फॉसफोरस की प्रतिक्रिया में थोड़ा सा फॉसफोरस, द्विहाइड्राइड P_2H_4, भी बनता है—

$$6P + 4NaOH + 4H_2O = 4NaH_2PO_2 + P_2H_4$$

और कभी कभी हाइड्रोजन भी बनता है—

$$2P + 2NaOH + 2H_2O = 2NaH_2PO_2 + H_2$$

फॉसफोरस का परमाणुभार—फॉसफोरस का परमाणु भार स्पष्टतः ३१ के लगभग है, क्योंकि इसके जितने वाष्पशील यौगिक (जैसे फॉसफीन, फॉसफोरस त्रिऑक्साइड, त्रिक्लोराइड आदि) हैं, उनमें से किसी में भी प्रति ग्राम-अणु ३१ ग्राम से कम फॉसफोरस नहीं है। रजत फॉसफेट की ज्ञात मात्रा से कितना रजत ब्रोमाइड बनता है, यह जान कर भी फॉसफोरस का शुद्ध परमाणुभार निकाला गया है, क्योंकि रजत, ब्रोमीन और ऑक्सीजन का परमाणु भार तो मालूम ही है। टेर-गेज़ेरियन (Ter-Gazarian) ने

कैलसियम फॉसफाइड और पानी के योग से फॉसफीन गैस तैयार की और इसे द्रवीभूत करके आंशिक स्रवण द्वारा शुद्ध किया। इसका फिर वाष्प घनत्व निकाला। १ लीटर गैस का भार उसे १·५२६३ ग्राम मिला, जिसके आधार पर अणुभार ३३·९३० निकला। यदि हाइड्रोजन का परमाणुभार १.००८ माना जाय तो फॉसफोरस का परमाणुभार ३३·९३०—३·०२४=३०·९०६ होना चाहिये। अन्तःराष्ट्रीय समिति द्वारा स्वीकृत परमाणुभार ३१·०२ है।

दियासलाई का व्यवसाय—१८वीं शताब्दी के अन्त तक सभी देशों में चकमक पत्थर के समान किसी पत्थर को रगड़ कर आग की चिनगारियाँ निकाली जाती थीं। भारतवर्ष में यज्ञ के लिये काष्ठ को रगड़ कर आग तैयार की जाती थी। यूरोप में इस्पात और फ्लिंट के द्वारा चिनगारियाँ निकालते थे, और चीड़ की पतली पतली लकड़ियों के सिरों को गन्धक में डुबो कर सुखा कर रखते थे। ये तीलियाँ आग पकड़ लेती थीं। चिनगारियाँ रुई सुलगाने में भी काम आती थीं।

सन् १८०५ में चैन्सल (Chancel) ने एक बोतल में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से संतृप्त ऐसबेस्टस लिया, और लकड़ी की तीलियों के सिरे पर गन्धक, पोटाश क्लोरेट और चीनी का मिश्रण लगाया। तीलियाँ सलफ्यूरिक ऐसिड के संपर्क में आते ही जल उठती थीं। रासायनिक प्रतिक्रिया द्वारा इस प्रकार आग तैयार की गयी।

सन् १८०९ में पेरिस में फॉसफोरस की दियासलाइयों का प्रचार आरंभ हुआ। पर ये दियासलाइयाँ बहुत शीघ्र जल उठती थीं। डोरपस (Dorepas) ने सुझाया कि यदि फॉसफोरस में मेगनीशिया मिला दिया जाय तो फॉसफोरस इतनी जल्दी न जलेगा। कहा जाता है कि डिरोस्ने (Derosne) ने रगड़ कर जलाये जाने वाली फॉसफोरस लगी हुई तीलियों का पहली बार प्रचार किया।

गन्धक और फॉसफोरस गला कर नली में अच्छी तरह बन्द रक्खा गया। जब कोई तीली जलानी होती तो इस मिश्रण में डुबोयी जाती। यह बाहर हवा में निकालते ही जल उठती थी। इस प्रकार की दियासलाई का प्रयोग सन् १८१६ में हुआ।

सन् १८२७ में वस्तुतः पहली घर्षण-दियासलाई इंगलैंड में बनी। इसका नाम कॉनग्रीव (Congreves) रक्खा गया (सर विलियम कॉनग्रीव के नाम पर)। इसमें लकड़ी की सलाइयों के मुँह पर गन्धक और एण्टीमनी

इसी ग्रंथ में रत्न या मणियों का उल्लेख भी है।

मणि ये हैं—वैक्रान्त, सूर्यकान्त (sun-stone), हीरक (diamond), मौक्तिक (pearl), चन्द्रकान्त (moon-stone), राजावर्त्त (lapis lazuli), गरुडोद्गार (emerald)। इनके अतिरिक्त पुष्पराग, महानील, पद्मराग, प्रवाल (coral), वैदूर्य और नील, ये मणि और हैं।

हीरे को वज्र भी कहते हैं। इसका विवरण इस प्रकार है कि इसमें ८ फलक और ६ कोण होते हैं, और इसमें से इन्द्र-धनुष के से रंग दीखते हैं। वज्र नर, नारी और नपुंसक-भेद से तीन प्रकार के बताए गए हैं, जिनके विस्तार की यहाँ आवश्यकता नहीं है।

रसरत्नसमुच्चय ग्रंथ के पाँचवें अध्याय में धातुओं का उल्लेख है। धातुओं का सामान्य नाम 'लोहा' है।

(क) शुद्ध-लोह अर्थात् शुद्ध धातु तीन हैं—सोना, चाँदी और लोहा।

(ख) पूती लोह (दुर्गन्ध देने वाले धातु) दो हैं—सीसा (नाग) और राँगा या वंग (lead and tin)।

(ग) मिश्र लोह (धातुओं का मिश्रण-alloy) तीन हैं—पीतल (brass), काँसा (ball-metal) और वर्तलोह।

सोना पाँच प्रकार का माना गया है—प्राकृतिक, सहज, वाह्नसंभूत, खान से निकला, रस-वेध से प्राप्त।

चाँदी तीन प्रकार की है—अर्थात् सहज, खान से निकली और कृत्रिम।

सीसे और सुहागे के संयोग से चाँदी शुद्ध होती है। किसी खपड़े पर चूने और राख का मिश्रण धरें, और फिर बराबर बराबर चाँदी और सीसा। फिर तब तक धमन (roast) करें जब तक सीसा सब खतम न हो जाय। ऐसा करने पर शुद्ध चाँदी रह जायगी।

ताँबा दो प्रकार का होता है; एक तो नैपाल का शुद्ध, और दूसरा खान से निकला, जिसे म्लेच्छ कहते हैं।

लोहा तीन प्रकार का होता है—मुण्ड (wrought iron), तीक्ष्ण और कान्त। मुण्ड के भी तीन भेद हैं—मृदु, कुण्ठ और कडार।

सलफाइड, पोटाश क्लोरेट और गोंद का मिश्रण लगा था। एक डिबिया में ८४ सलाइयाँ रहती थीं और यह १ शिलिंग को बिकती थीं। डिबिया के साथ में सैण्डपेपर (रेगमाल) मिलता था। जिस पर काँच का महीन चूरा लगा होता था। इसे मोड़ कर मोड़ में से रगड़ कर दियासलाई निकालने पर आग जल उठती थी।

फॉसफोरस की दियासलाइयों का प्रचार सन् १८३३ से बढ़ा। लंडन में जोन्स ने १८३० में प्रोमीथियन दियासलाइयों का पेटेंट लिया। इनमें फॉसफोरस न था। पर बाद को तो फॉसफोरस का प्रचार इतना बढ़ गया, कि आज तक इनका महत्व है।

प्रारंभिक दियासलाइयों में यह मसाला लगाया जाता था—फॉसफोरस (२०·५), गन्धक (१४.३), पोटैसियम क्लोरेट (३२·१), खड़िया (८·०), डेक्सट्रिन (२५·१)

श्वेत फॉसफोरस की दियासलाई—सलाइयों के मुंह पर ४·७ प्रतिशत मामूली सफेद फॉसफोरस लेड ऑक्साइड में मिलाकर लगाया जाता था। सरेस, लोहे का ऑक्साइड आदि पदार्थ भी आवश्यकतानुसार लगाते थे।

संरक्षित दियासलाई (Safety Matches)—पुरानी दियासलाइयाँ कहीं भी रगड़ देने पर जल उठती थीं। अतः कई बार दुर्घटनायें हो गयीं। तब से अब संरक्षित दियासलाइयों का प्रचार है। आज कल की इन दियासलाइयों के मुख पर पोटैसियम क्लोरेट और गन्धक होता है। डिबिया पर जो मसाला लगा होता है, उसमें लाल फॉसफोरस, एण्टीमनी सलफाइड और पिसा

चित्र ६६—विभिन्न प्रकार की दियासलाइयाँ

कॉंच होता है। चीड़ की पतली पतली सलाइयाँ पहले तो मोम में डुबोई जाती हैं, और फिर पोटैसियम क्लोरेट और गन्धक के मिश्रण में।

सलाई—पोटैसियम क्लोरेट (१८), पोटैसियम द्विक्रोमेट (१.६), गन्धक (०.४), मैंगनीज़ द्विऑक्साइड (१.८), आयरन ऑक्साइड (१), राल (१), काँच का चूरा (२), सरेस (१) और गोंद (४) किलो।

डिबिया पर—लाल फॉसफोरस (१), एण्टीमनी सलफाइड, Sb_2S_3 (०.२५), दिये का काजल (०.५०) और डेक्सट्रिन (३.३०) किलो।

फॉसफोरस हाइड्राइड—फॉसफोरस हाइड्रोजन के साथ चार हाइड्राइड बनाता है।

फॉसफीन—PH_3 या फॉसफोरेटेड हाइड्रोजन (गैसीय)।

द्विहाइड्रोजन फॉसफाइड, P_2H_4 —या द्रव फॉसफोरेटेड हाइड्रोजन।

दो प्रकार के ठोस फॉसफोरेटेड हाइड्रोजन—$P_{12}H_6$ और P_9H_2

इन चारों में फॉसफीन अधिक उल्लेखनीय है। जैसे नाइट्रोजन से अमोनिया, NH_3, और अमोनियम यौगिक, NH_4 य, बनते हैं, उसी प्रकार फॉसफोरस से **फॉसफीन** PH_3, और **फॉसफोनियम** यौगिक, PH_4 य, बनते हैं।

फॉसफीन, PH_3—सन् १७८३ में गेनगेम्ब्रे (Gengembre) ने सफेद फॉसफोरस को कॉस्टिक पोटाश के विलयन के साथ उबाल कर इसे तैयार किया। पोटाश के स्थान में कॉस्टिक सोडा, बेराइटा या चूना किसी का भी उपयोग किया जा सकता है। कार्बनिक यौगिकों के सड़ने पर भी फॉसफीन बनता है। दलदल वाले स्थानों में ज्वाला की सी चमक, अथवा कभी कभी कबरिस्तानों में हलकी सी रोशनी की झलक जो दीख जाती है, वह बहुधा फॉसफीन के उपचयन के कारण है।

चित्र ६७—फॉसफीन बनाना

फॉसफीन बनाने की सबसे सरल विधि कॉस्टिक सोडा और श्वेत फॉसफोरस के योग से है। प्रतिक्रिया में सोडियम हाइपोफॉसफाइट और फॉसफीन बनते हैं—

$$3NaOH + 4P + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3$$

प्रयोग के समय सम्पूर्ण उपकरणों में कहीं भी हवा नहीं होनी चाहिये क्योंकि हवा के योग से फॉसफीन जल उठता है। कांच की फ्लास्क में ५ ग्राम श्वेत फॉसफोरस लो और २०% कॉस्टिक सोडा के विलयन के १०० c.c. लो। उपकरण चित्र की भांति ठीक करो। इसमें कोल गैस प्रवाहित करके भीतर की सब हवा निकाल दो। अब मिश्रण को गरम करो। फ़ॉसफीन निकलेगा। पानी से बाहर आते ही प्रत्येक बुदबुदा जल उठेगा, और फॉसफोरस पंचौक्साइड के धूम के सुन्दर वलय ऊपर उठेंगे।

धातुओं के फॉसफाइड और पानी के योग से भी फॉसफीन बनता है, विशेषतया कैलसियम और सोडियम फॉसफाइड से।

$$Na_3P + 3H_2O = 3NaOH + PH_3$$
$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$
$$AlP + 3H_2O = Al(OH)_3 + PH_3$$

समुद्र पर संकेत समाचार भेजने में कैलसियम फॉसफाइड का प्रयोग किया गया है। कैलसियम सलफाइड समुद्र के पानी में डाला जाता है, और जो लपट उठती है, उसे समुद्र का पानी बुझा नहीं सकता। इसे बड़वानल कहा जा सकता है।

फॉसफीन का वाष्प घनत्व १७ है। अतः अणुभार ३४ हुआ। यह इस सूत्र PH_3 की पुष्टि करता है। फॉसफीन को तांबे के साथ बिजली की चिनगारियों के योग से गरम करने पर ताम्र फॉसफाइड, लाल फॉसफोरस और हाइड्रोजन बनता है। प्रयोग में देखा गया है कि २ आयतन फॉसफीन से ३ आयतन हाइड्रोजन मिलता है—

$$2P_nH_3 = 2nP + 3H_2$$

२ आयतन   ३ आयतन

वाष्प घनत्व से स्पष्ट है कि n का मान १ है।

शुद्ध फॉसफीन फॉसफोरस ऐसिड को गरम करके बनता है—

$$4H_3PO_3 = 3HPO_3 + 3H_2O + PH_3$$

फॉसफोनियम आयोडाइड को कॉस्टिक पोटाश के विलयन के साथ गरम करने पर भी शुद्ध फॉसफीन मिलता है—

$$PH_4I + KOH = PH_3 + H_2O + KI$$

टिप्पणी—फॉसफोरस और कास्टिक सोडा के योग से फॉसफीन ही नहीं प्रत्युत हाइड्रोजन भी थोड़ा सा निम्न प्रतिक्रिया से बनता है—

$$2P + 2NaOH + 2H_2O = 2NaH_2PO_2 + H_2$$

प्रतिक्रिया में द्रव द्विहाइड्रोजन फॉसफाइड, P_2H_4, भी थोड़ा सा बनता है—

$$6P + 4NaOH + 4H_2O = 4NaH_2PO_2 + P_2H_4$$

कुछ लोगों की धारणा है कि शुद्ध फॉसफीन हवा के योग से अपने आप नहीं जल उठता। अपने आप जल उठने वाली चीज तो P_2H_4 है, जो फॉसफीन के साथ ही सूक्ष्म मात्रा में बनता है। डेवी ने फॉसफोरस ऐसिड गरम करके शुद्ध फॉसफीन बनाया—

$$4H_3PO_3 = 3HPO_3 + 3H_2O + PH_3$$

यह फॉसफीन स्वतः ज्वलनशील न था। १००° तक गरम करने पर ही जलता था।

सन् १८४५ में थेनार्ड (Thenard) ने भी यह दिखाया कि यदि फॉसफोरस और कास्टिक क्षार के योग से बना फॉसफीन हिमकारक मिश्रण के संपर्क में प्रवाहित किया जाय जिससे P_2H_4 द्रवीभूत हो जाय, तो जो शुद्ध फॉसफीन बच रहता है वह स्वतः ज्वलनशील नहीं है। फॉसफोरस और एलकोहलीय कास्टिक पोटाश के योग से बने फॉसफीन में हाइड्रोजन तो थोड़ा सा होता है, फिर भी यह स्वतः ज्वलनशील नहीं है। इन सब प्रयोगों से स्पष्ट है कि फॉसफीन की स्वतः-ज्वलनशीलता P_2H_4 के कारण है।

फॉसफीन के गुण—यह नीरंग गैस है। इसमें लहसुन की सी या मछली की सी तीक्ष्ण गन्ध होती है। श्वास की दृष्टि से यह विषैला है। यह गैस पानी, एलकोहल या ईथर में बहुत ही कम विलेय है।

शुद्ध फॉसफीन और ऑक्सीजन का मिश्रण स्वतः ज्वलनशील नहीं है पर यदि गैस-दाब बहुत कम कर दिया जाय तो प्रबल विस्फोट होता है। फॉसफीन हवा में जलने पर फॉसफोरस पंचौक्साइड देता है—

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$

फॉसफीन प्रबल अपचायक है। ताम्र सलफेट के विलयन में प्रवाहित करने पर ताँबे का या ताम्र फॉसफाइड का लाल अवक्षेप देता है—

$$3CuSO_4 + 4PH_3 = Cu_3P_2 + 3SO_2 + 6H_2O + 2P$$

या $$3CuSO_4 + 4PH_3 = 3Cu + 3SO_2 + 6H_2O + 4P$$

इसी प्रकार स्वर्ण और रजत लवणों के अपचयन से भी धातु मिलती है।

फॉसफोनियम यौगिक—फ़ॉसफ़ीन लिटमस के प्रति तो शिथिल है पर फिर भी यह निर्बल क्षार की तरह व्यवहार करता है। इसके लवण फॉसफोनियम कहलाते हैं।

$$PH_3 + H\text{य} = PH_4\text{य}$$

फॉसफीन और शुष्क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का मिश्रण वायु के दाब पर तो संयुक्त नहीं होते पर यदि १५° पर दाब १८ वायुमंडल का हो जाय अथवा यदि तापक्रम —३५° तक ठंढा किया जाय तो ये संयुक्त हो जाते हैं। और **फॉसफोनियम क्लोराइड** के सफेद मणिभ मिलते हैं। ऊँचे तापक्रमों पर यह साम्य रहता है—

$$PH_4Cl \rightleftharpoons PH_3 + HCl$$

फॉसफीन और हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड का मिश्रण ठंढे फ्लास्क में प्रवाहित करने पर **फॉसफोनियम ब्रोमाइड**, PH_4Br, मिलता है जो क्लोराइड की अपेक्षा अधिक स्थायी है—

$$PH_3 + HBr \rightleftharpoons PH_4Br$$

फॉसफीन और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड में संयोग आसानी से वायुमंडल के दाब और साधारण तापक्रम पर ही हो जाता है। **फॉसफोनियम आयोडाइड**, PH_4I, काफी स्थायी यौगिक है। इसके मणिभों का ऊर्ध्वपातन किया जा सकता है। फॉसफोनियम आयोडाइड बनाने की सुविधाजनक विधि तो फॉसफोरस, आयोडीन और पानी के योग से है—

$$9P + 5I + 16H_2O - 4H_3PO_4 + 5PH_4I$$

सफेद फॉसफोरस (१०० भाग) को कार्बन द्विसलफाइड (१०० भाग) में घोलते हैं। फिर भभके में (जिसमें से हवा कार्बन द्वि ऑक्साइड के प्रवाह से निकाल दी गई हो) आयोडीन (१७५ भाग) मिलाते हैं। CO_2 के प्रवाह में गरम करके कार्बन द्विसलफाइड को जलऊष्मक पर स्रवित कर लेते हैं। फिर फॉसफोरस आयोडाइड पर पानी (८५ भाग) डाला जाता है और गरम करके फॉसफोनियम आयोडाइड प्राप्त कर लेते हैं।

चित्र ६८—फॉसफोनियम आयोडाइड

फॉसफोनियम आयोडाइड पानी या क्षार के विलयनों के योग से शुद्ध फॉसफीन देता है—

$$PH_4I + NaOH = PH_3 + NaI + H_2O$$

द्विहाइड्रोजन फॉसफाइड, P_2H_4 (फॉसफोरस द्विहाइड्राइड)—गरम पानी और कैलसियम द्विफॉसफाइड के योग से यह बनाया जाता है—

$$Ca_2P_2 + 4H_2O = 2Ca(OH)_2 + P_2H_4$$

एक वुल्फ-बोतल में ६०° का पानी रखते हैं, और मोटी नली द्वारा इस पानी में कैलसियम द्वि फॉसफाइड के टुकड़े छोड़ते हैं। वुल्फ-बोतल में से हाइड्रोजन प्रवाहित करके हवा निकाल देते हैं। हाइड्रोजन फॉसफाइड की वाष्पों को द्रावण मिश्रण में ठंडा करके द्रवीभूत कर लेते हैं।

इस गैस का वाष्प घनत्व ३३ के लगभग है अतः अणुभार ६६ हुआ, जिससे इसका सूत्र P_2H_4 हुआ। अतः संगठन की दृष्टि से यह हाइड्रैज़ीन, N_2H_4, से मिलता जुलता है। यह द्रव पदार्थ है जिसका क्वथनांक ५८° (७३५ मि० मी० पर) है। धूप में रख छोड़ने पर यह द्रव विभक्त हो जाता है, और फॉसफीन गैस और ठोस पीला पदार्थ $P_{12}H_6$ बनता है—

$$15P_2H_4 = P_{12}H_6 + 18PH_3$$

ठोस हाइड्रोजन फॉसफाइड, $P_{12}H_6$ और P_9H_2 :—जैसा अभी कहा गया, द्विहाइड्रोजन फॉसफाइड को धूप में रखने पर पीला ठोस फॉसफाइड $P_{12}H_6$, बनता है। यह सफेद फॉसफोरस में विलेय है। फॉसफोरस के

हिमांक का कितना अवनमन (depression) होता है, यह जान कर इसका अणुभार निकाला गया। इसके आधार पर इसका सूत्र $P_{12} H_6$ ठहरा।

$P_{12} H_6$ को शून्य नली में गरम किया जाय तो यह शुद्ध फाँसफीन देता है, और एक लाल ठोस हाइड्रोजन फाँसफाइड बनता है, जिसका सूत्र P_9H_2 है--

$$5P_{12} H_6 = 6P_9H_2 + 6P_9H_3$$

सोडियम फाँसफाइड, $Na_2 P_5$, और हलके ऐसीटिक ऐसिड के योग से एक और ठोस हाइड्रोजन फाँसफाइड, P_5H_2, संभवतः बनता है।

फाँसफोरस ऑक्साइड--फाँसफोरस के कई ऑक्साइड, $P_2 O_3$, $P_2 O_4$, $P_2 O_5$ और $P_2 O_6$, ज्ञात हैं पर इनमें विशेष महत्व के केवल त्रिऑक्साइड, $P_2 O_3$, और पंचौक्साइड, $P_2 O_5$, हैं।

फाँसफोरस ऑक्साइड, या त्रिऑक्साइड, $P_2 O_3$—यदि श्वेत फाँसफोरस को हवा में धीरे धीरे गरम किया जाय, तो यह बनता है। साथ में पंचौक्साइड, $P_2 O_5$, भी बनता है। ठंढा करने पर दोनों का चूर्ण प्राप्त होता है। यदि इस मिश्रण को ५०°-६०° तक गरम किया जाय, तो अधिक वाष्पशील होने के कारण त्रिऑक्साइड की भापें पहले उठती हैं। इन्हें ठंढा करके ठोस मोम ऐसा त्रिऑक्साइड मिलता है। यह गरम पानी में पिघल जाता है। इसमें लहसुन की सी गन्ध होती है। हवा में गरम करने पर यह जल उठता है और तेज़ प्रकाश निकलता है--

$$P_2 O_3 + O_2 = P_2 O_5$$

चित्र ६६—फॉसफोरस त्रिआक्साइड बनाना

ठंडे पानी के योग से यह **फॉसफोरस ऐसिड,** H_3PO_3, देता है—

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

गरम पानी और फॉसफोरस ऐसिड के योग में फॉसफ़ीन, लाल फॉसफोरस और फॉसफोरिक ऐसिड बनते हैं—

$$2P_2O_3 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_4$$

क्षारों के साथ भी ऐसी ही प्रतिक्रिया होती है।

अशुद्ध फॉसफोरस ऑक्साइड धूप में लाल पड़ जाता है जो संभवतः फॉसफोरस बनने के कारण है।

फॉसफोरस ऑक्साइड का बाष्प घनत्व ११० है, अतः अणुभार २२० हुआ। अतः इसका सूत्र P_4O_6 होना चाहिये। बेंज़ीन के हिमांक के अवनमन से भी यही सिद्ध होता है।

क्लोरीन में यह स्वतः जल उठता है, और फॉसफोरस ऑक्सक्लोराइड, $POCl_3$, और फॉसफोरिल क्लोराइड, PO_2Cl, बनते हैं।

$$P_2O_3 + 2Cl_2 = POCl_3 + PO_2Cl$$

यह ऑक्साइड ईथर, कार्बन द्विसलफाइड, बेंज़ीन और क्लोरोफार्म में विलेय है। निरपेक्ष एलकोहल के साथ जल उठता है। अमोनिया के योग से फॉसफोरस ऐसिड का द्विएमाइड बनाता है—

$$OH-P\begin{matrix} / OH \\ \backslash OH \end{matrix} \xrightarrow{2NH_3} OH-P\begin{matrix} / NH_2 \\ \backslash NH_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

फॉसफोरस चतुः ऑक्साइड, P_2O_4—फॉसफोरस के धीरे धीरे उपचित होने पर ऑक्साइडों का जो मिश्रण बनता है, उसके ऊर्ध्वपातन से यह चतुः ऑक्साइड बनता है।

द्रव त्रिऑक्साइड, P_2O_3, को बन्द नली में गरम किया जाय तो यह २००° तक तो स्थायी रहता है, पर २१०° पर धुंधला पड़ जाता है, और ४४०° पर इसमें से एक दूसरे ऑक्साइड का ऊर्ध्वपातन होता है, जो P_2O_4 है। इसके उड़ जाने पर लाल फॉसफोरस नली में बच रहता है—

$$4P_2O_3 = 3P_2O_4 + 2P$$

इस चतुःऑक्साइड का शून्य में १८०° पर ही ऊर्ध्वपात होता है।

इसके नीरंग मणिभ पारदर्शक होते हैं। ये पानी में घुल कर फॉसफोरस ऐसिड और फॉसफोरिक ऐसिड देते हैं—

$$P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

इस प्रकार यह N_2O_4 के समान है।

फॉसफोरस पंचौक्साइड, P_2O_5—समुचित वायु में फॉसफोरस गरम करने पर फॉसफोरस पंचौक्साइड बनता है। इसके धूमवान बादल ठंढे होने पर हलका चूर्ण देते हैं। यदि इस चूर्ण को ४४०° तक गरम किया जाय तो यह चूर्ण ठस पड़ कर भारी हो जाता है। यदि इस चूर्ण को कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में गरम किया जाय तो इसके मणिभ मिलते हैं, जिनका २५०° पर ऊर्ध्वपात होता है। दाब में रक्तताप तक गरम किये जाने पर ये पिघलते हैं।

व्यापारिक मात्रा में फॉसफोरस पंचौक्साइड हड्डी की राख या फॉसफेटों के खनिज से तैयार किया जाता है—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$
$$2H_3PO_4 = 3H_2O + P_2O_5$$

इसमें थोड़ा सा त्रिऑक्साइड भी मिला होता है। पंचौक्साइड के चूर्ण को लोहे की नली में ऑक्सीजन के प्रवाह में गरम करने पर यह त्रिऑक्साइड भी पंचौक्साइड में परिणत हो जाता है।

फॉसफोरस पंचौक्साइड का पानी के प्रति इतना अधिक स्नेह है कि यह शोषक का काम करता है। हवा से पानी ग्रहण करके यह मेटा-फॉसफोरिक ऐसिड बनता है —

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

कैलसियम क्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा शोषण होने के अनन्तर भी गैसों में जल का जो सूक्ष्म अंश बच रहता है, वह इस पंचौक्साइड की सहायता से दूर किया जा सकता है।

यह यौगिकों के अणुओं में से भी पानी का अणु पृथक् करने में समर्थ है—

$$H_2SO_4 \xrightarrow{P_2O_5} H_2O + SO_3$$
$$2HClO_4 \rightarrow Cl_2O_7 + H_2O$$

इसी प्रकार ऑक्जैमाइड से सायनोजन मिलता है—

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + 2P_2O_5 = \begin{matrix} CN \\ || \\ CN \end{matrix} + 4HPO_3$$

फॉसफोरस परौक्साइड, P_2O_6—फॉसफोरस पंचौक्साइड और ऑक्सीजन के मिश्रण को गरम विसर्ग नली में होकर प्रवाहित करने पर यह बनता है। यह बैंजनी रंग का ठोस पदार्थ है। पानी के योग से संभवतः यह परफॉसफोरिक ऐसिड, $H_4P_2O_8$, देता है—

$$P_2O_6 + 2H_2O = H_4P_2O_8$$

फॉसफोरस अम्ल—फॉसफोरस के कई अम्ल पाये जाते हैं, जिनमें निम्न उल्लेखनीय हैं—

हाइपोफॉसफोरस ऐसिड	H_3PO_2
फॉसफोरस ऐसिड	H_3PO_3
हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड	$H_4P_2O_6$
ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड	H_3PO_4
पायरोफॉसफोरिक ऐसिड	$H_4P_2O_7$
मेटाफॉसफोरिक ऐसिड	HPO_3
परफॉसफोरिक ऐसिड	H_3PO_5 और $H_4P_2O_8$.

हाइपोफॉसफोरस ऐसिड—H_3PO_2—सन् १८१६ में ड्यूलोन (Dulong) ने इस ऐसिड की खोज की थी। हम यह कह चुके हैं कि कास्टिक सोडा और फॉसफोरस के योग से फॉसफीन बनते समय सोडियम हाइपोफॉसफाइट भी बनता है। यदि इस प्रतिक्रिया में कास्टिक सोडा की जगह बेराइटा का प्रयोग किया जाय तो बेरियम हाइपोफॉसफाइट, $Ba(H_2PO_2)_2$, बनेगा जो हाइपोफॉसफोरस ऐसिड का लवण है—

$$8P + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3 + Ba(H_2PO_2)_2$$

बेरियम हाइपोफॉसफाइट तो विलेय है, पर प्रतिक्रिया में थोड़ा सा बेरियम फॉसफेट भी बनता है जो अविलेय है।

$$Ba(H_2PO_2)_2 = Ba(HPO_4) + PH_3$$

छान कर इसे अलग कर दिया जाता है। बेराइटा का आधिक्य

कार्बन डाइऑक्साइड के प्रवाह में दूर कर देते हैं। इस विलयन को फिर मणिभीकरण करके बेरियम हाइपोफॉस्फाइट, $Ba(H_2PO_2)_2.H_2O$, के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

बेरियम हाइपोफॉस्फाइट के मणिभों के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड की हिसाब से निकली ठीक आवश्यक मात्रा छोड़ कर हाइपोफॉस्फोरस ऐसिड प्राप्त कर लेते हैं। बेरियम सल्फेट का अवक्षेप छान कर अलग कर देते हैं—

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_3PO_2$$

निस्यन्द (छने हुये द्रव) को १३०° गरम करके उड़ाते हैं। जब चासनी सा रह जाय तो ०° तक ठंढा करके शोषित्र (डेसिकेटर) में P_2O_5 और KOH के ऊपर सूखने देते हैं। इस प्रकार ऐसिड के मणिभ प्राप्त हो जाते हैं। बाज़ार में अधिकतर इसका १०% विलयन मिलता है।

पोटैसियम परमैंगनेट के योग से यह ऐसिड उपचित होकर फॉसफोरिक ऐसिड देता है—

$$H_3PO_2 + 2O = H_3PO_4$$

इस प्रकार इसके विलयनों का अनुमापन किया जा सकता है। यह ऐसिड १७.४°-२६° पर पिघलता है। अधिक गरम करने पर यह ऐसिड फॉसफीन देता है—

$$2H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4$$

इसके लवण भी गरम होने पर फॉसफीन देते हैं—

$$4NaH_2PO_2 = 2PH_3 + 2Na\,HPO_4$$
$$= 2PH_3 + Na_4P_2O_7 + H_2O$$

हाइपोफॉसफोरस ऐसिड प्रबल अपचायक है। अपचयन प्रक्रिया निम्न-समीकरण के आधार पर होती है—

$$H_3PO_2 + 2H_2O = H_3PO_4 + 4H$$

इस प्रकार यह अमोनियित रजत नाइट्रेट के विलयन के योग से चाँदी देता है—

$$4AgNO_3 + 2H_2O + H_3PO_2 = H_3PO_4 + 4Ag + 4HNO_3$$

मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयन में हाइपोफॉसफोरस ऐसिड डालने पर केलोमल का और बाद को पारे का अवक्षेप आता है—

$$4HgCl_2 + H_3PO_2 + 2H_2O = 2Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 4HCl$$
$$2Hg_2Cl_2 + H_3PO_2 + 2H_2O = 4Hg + H_3PO_4 + 4HCl$$

यह क्लोरीन या आयोडीन से भी उपचित होता है—

$$2Cl_2 + H_3PO_2 + 2H_2O = 4HCl + H_3PO_4$$

नवजात हाइड्रोजन के योग से यह फॉसफीन देता है। हवा के ऑक्सीजन से उपचित होकर फॉसफोरस ऐसिड देता है—

$$2H_3PO_2 + O_2 = 2H_3PO_3$$

ताम्र लवण और हाइपोफॉसफोरस ऐसिड के योग से क्यूप्रस हाइड्राइड अवक्षिप्त होता है। यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से हाइड्रोजन देता है—

$$4CuSO_4 + 3H_3PO_2 + 6H_2O = 3H_3PO_4 + 4H_2SO_4 + 4CuH$$
$$2CuH + 2HCl = Cu_2Cl_2 + 2H_2$$

ऐसिड की रचना—यद्यपि इस ऐसिड में ३ हाइड्रोजन हैं, पर फिर भी यह एक भास्मिक अम्ल है—

$$H_3PO_2 + NaOH = Na(H_2PO_2) + H_2O$$
$$2H_3PO_2 + Ca(OH)_2 = Ca(H_2PO_2)_2 + 2H_2O$$

कैलसियम हाइपोफॉसफाइट का उपयोग पुष्टिकारक ओषधियों में किया जाता है।

एक-भास्मिक ऐसिड होने के कारण इसे निम्न प्रकार चित्रित करना होगा—

$$O = P \begin{matrix} \diagup H \\ — OH \\ \diagdown H \end{matrix} \rightleftharpoons \overset{+}{H} + \left[O = P \begin{matrix} \diagup H \\ — O \\ \diagdown H \end{matrix} \right]^{-}$$

$$H_3PO_2 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_2^-$$

फॉसफोरस के वाह्यतम कक्ष पर ५ ऋणाणु हैं, ऑक्सीजन के वाह्यतम कक्ष पर ६, और हाइड्रोजन के एक। अतः $H_2PO_2^-$ आयन में कुल २+५+१२+१ = २० ऋणाणु हुये (अन्तिम १ ऋणाणु हाइड्रोजन आयन बनने पर हाइड्रोजन से पृथक् होकर हाइपोफॉसफेट आयन पर आया)।

परमाणुओं की संख्या कुल ५ है, जिनमें से P और २O के अष्टकों के लिये २४ ऋणाणु, और २ हाइड्रोजनों के वाह्यकक्ष की पूर्ति के लिये ४ ऋणाणु, इस प्रकार कुल २४ + ४ = २८ ऋणाणु चाहिये।

इसलिये बन्धनों की संख्या = ½ (२८ − २०) = ४, यदि हम हाइपो-फॉसफाइट आयन को—

$$\left[O = P \begin{matrix} H \\ — O \\ H \end{matrix} \right]^-$$

सूत्र से चित्रित करते हैं, तो बन्धनों की संख्या ५ हो जाती है, अतः यह स्पष्ट है कि ऋणाणु सिद्धान्त के आधार पर यह आॉक्सीजन जो फॉसफोरस से संयुक्त है, सहसंयोज्यता वाला द्विगुण बन्धन (=) नहीं है। यहाँ भी संयोज्य-बन्धन एक है, अथवा यह कहना चाहिये कि यह अर्धध्रुवीय द्विगुण बन्धन (Semipolar double bond) है

$$\left[\bar{O} \leftarrow \overset{+}{P} \begin{matrix} H \\ — O \\ H \end{matrix} \right]^- \qquad \bar{O} \leftarrow \overset{+}{P} \begin{matrix} H \\ — OH \\ H \end{matrix}$$

हाइपोफॉसफाइट आयन हाइपोफॉसफोरस ऐसिड

$$\begin{matrix} H \\ :\ddot{O}:P:\ddot{O}: \\ H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H \\ :\ddot{O}:P:\ddot{O}:H \\ H \end{matrix}$$

आयन ऐसिड

(× हाइड्रोजन का, ० फॉसफोरस का, और · आॉक्सीजन का ऋणाणु है।)

फॉसफोरस ऐसिड, H_3PO_3—फॉसफोरस त्रिआॉक्साइड को पानी में घोलने पर फॉसफोरस ऐसिड बनता है—

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

पर इसके बनाने की सब से अच्छी विधि फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और पानी के योग से है। डेवी (Davy) ने १८१२ में इसे इस विधि से तैयार किया था।

$$PCl_3 + 3HOH = P \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} + 3HCl$$

इस प्रतिक्रिया में काफी गरमी पैदा होती है। यह प्रयत्न करना चाहिये कि तापक्रम बहुत न बढ़े। मिश्रण को फिर उड़ा कर सुखाना चाहिये जब तक कि तापक्रम १८०° तक न पहुँचे। अब ठंडा करने पर इसके मणिभ मिलेंगे।

फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और ऑक्ज़ैलिक ऐसिड के योग से भी फॉसफोरस ऐसिड बनता है। प्रतिक्रिया में बहुत सा फेन उठता है—

$$PCl_3 + 3C_2H_2O_4 = H_3PO_3 + 3HCl + 3CO_2 + 3CO$$

फॉसफोरस ऐसिड के सफेद मणिभों का द्रवणांक ७१.७° के लगभग है। यह पानी में बहुत विलेय है। गरम करने पर यह विभक्त होकर फॉसफीन और ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड देता है—

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

यह फॉसफीन वायु के संपर्क से जल उठता है।

फॉसफोरस ऐसिड भी प्रबल अपचायक है। स्वर्ण लवणों में से सोना मुक्त कर देता है—

$$2AuCl_3 + 3H_3PO_3 + 3H_2O = 3H_3PO_4 + 6HCl + 2Au$$

मरक्यूरिक क्लोराइड को अपचित करके मरक्यूरस क्लोराइड देता है—

$$2HgCl_2 + H_2O + H_3PO_3 = H_3PO_4 + 2HCl + Hg_2Cl_2$$

रजत नाइट्रेट के साथ पहले तो रजत फॉसफाइट, Ag_3PO_3, का सफेद अवक्षेप आता है, पर यह बाद को चाँदी में अपचित होने के कारण काला पड़ जाता है।

नाइट्रिक ऐसिड के योग से फॉसफोरस ऐसिड फॉसफोरिक ऐसिड बन जाता है—

$$2HNO_3 + H_3PO_3 = H_2O + 2NO_2 + H_3PO_4$$

सलफ्यूरस और फॉसफोरस ऐसिड मिल कर गन्धक का अवक्षेप देते हैं—

$$H_2SO_3 + 2H_3PO_3 = 2H_3PO_4 + H_2O + S$$

आयोडीन से भी फॉसफोरस ऐसिड का उपचयन होता है—

$$I_2 + H_2O + H_3PO_3 = H_3PO_4 + 2HI$$

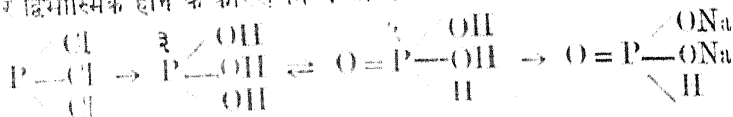
इसी प्रकार का उपचयन पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा होता है।

इन सब अपचयन प्रतिक्रियाओं का आधार-समीकरण यह है—

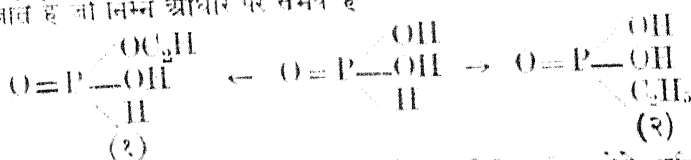
$$H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2H$$

अथवा

$$H_3PO_3 + O = H_3PO_4$$

ऐसिड की रचना—यद्यपि फॉसफोरस ऐसिड का सूत्र H_3PO_3 है, वुर्ट्ज
(Wurtz) ने पहले पहल यह देखा कि यह द्विभास्मिक है। अर्थात् लवण
बनाने में इसके दो हाइड्रोजन ही धातु से स्थापित होते हैं। फॉसफोरस
त्रिक्लोराइड से बनने के कारण इसका सूत्र निम्न प्रतीत होना स्वाभाविक था,
पर द्विभास्मिक होने के कारण निम्न साम्य उचित प्रतीत होता है—

$$P{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}} \rightarrow \overset{३}{P}{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}} \rightleftharpoons O=\overset{५}{P}{\begin{matrix} OH \\ OH \\ H \end{matrix}} \rightarrow O=P{\begin{matrix} ONa \\ ONa \\ H \end{matrix}}$$

पहले सूत्र में फॉसफोरस की संयोज्यता ३ है, और दूसरे में ५।
यह उल्लेखनीय बात है कि दो समरूप एथिल फॉसफोरस ऐसिड पाये
जाते हैं जो निम्न आधार पर संभव हैं—

$$\underset{(१)}{O=P{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \\ H \end{matrix}}} \leftarrow O=P{\begin{matrix} OH \\ OH \\ H \end{matrix}} \rightarrow \underset{(२)}{O=P{\begin{matrix} OH \\ OH \\ C_2H_5 \end{matrix}}}$$

यद्यपि (१) और (२) समरूप होने पर भी भिन्न भिन्न होने चाहिये।
यह बात बिलकुल निश्चित नहीं है कि फॉसफोरस ऐसिड द्विभास्मिक
ही है। सामान्य एथिल फॉसफाइट, $P(OC_2H_5)_3$ एस्टर भी पाया जाता
है। बहुत संभव है कि फॉसफोरस ऐसिड का तीसरा विघटन स्थिरांक बहुत
ही कम हो, और इसीलिये कास्टिक सोडा के योग से केवल द्विसोडियम फॉस-
फाइट तक ही बन कर लवण रह जाता हो—

$$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + H^+ + HPO_3^{--}$$
$$\rightleftharpoons 3H^+ + PO_3^{---}$$

इसके प्रबल अम्लात्मक गुण तो उस हाइड्रोजन के कारण हैं जो फॉस-
फोरस से संबद्ध है।

फॉसफोरस ऐसिड का साधारण फॉसफाइट आयन HPO_3^{--} है,
जिसमें संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या का योग १+५+१८+२
= २६ है। अन्तिम २ ऋणाणु आयनीकरण होने पर दो हाइड्रोजनों से
मिले हैं। हाइड्रोजन के द्विक् और P और ३O परमाणुओं के अष्टक पूरे
होने के लिये कुल २+८+२४=३४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों
की संख्या $=\frac{1}{2}$(३४−२६)=४। अतः निम्न सूत्र ठीक नहीं है क्योंकि इसमें
५ बन्धन हैं—

$$O=P\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown H\end{matrix}\qquad \bar{O}\leftarrow \overset{+}{P}\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH,\\ \diagdown H\end{matrix}\left[\bar{O}\leftarrow \overset{+}{P}\begin{matrix}\diagup O\\ -O\\ \diagdown H\end{matrix}\right]^{--}$$

(अशुद्ध) ऐसिड (शुद्ध) आयन

स्पष्टतः फॉसफोरस ऐसिड में एक अर्धध्रुवीय द्विगुण बन्ध है। जैसा कि शुद्ध सूत्र में चित्रित किया गया है। अणुाणु पद्धति पर इसे निम्न प्रकार चित्रित करेंगे—

$$\begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O} & P & H \\ & :\ddot{O}: & \end{matrix}\qquad\qquad \begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ H\;\ddot{O} & P & H \\ & :\ddot{O}: & \\ & H & \end{matrix}$$

$$HPO_3^{--}\qquad\qquad H_3PO_3$$

हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड, H_2PO_3—यदि नम वायु में फॉसफोरस का उपचयन होने दिया जाय, तो हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड बनता है। यह फॉसफोरस ऐसिड से भिन्न है। इसे पहले "पैलेटिये (Pelletier) का फॉसफोरस ऐसिड" कहते थे। डूलोन (Dulong) ने इसका नाम फॉसफेटिक ऐसिड रक्खा था। सन् १८७७ में सलजर (Salger) ने देखा कि यदि इस ऐसिड को अंशतः कास्टिक सोडा से शिथिल किया जाय तो कम विलेय फॉसफेट, $NaHPO_3.3H_2O$, के मणिभ प्राप्त होंगे। लेड नाइट्रेट इस लवण के विलयन के साथ लेड हाइपोफॉसफेट, $Pb\ PO_3$, देता है। इस लेड लवण में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय तो लेड सलफाइड का अवक्षेप पृथक् हो जाता है और हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड मुक्त हो जाता है।

$$PbPO_3+H_2S=H_2\ PO_3+PbS$$

शून्य डेसिकेटर में सलफ्यूरिक ऐसिड पर सुखाने पर यह ऐसिड रवे, $H_2PO_3.\ H_2\ O$, देता है। इन मणिभों का द्रवणांक ७०° है। अम्लों की उपस्थिति में इस ऐसिड का उदविच्छेदन हो जाता है और फॉसफोरस ऐसिड एवं फॉसफोरिक ऐसिड दोनों बनते हैं—

$$2H_2PO_3 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

हाइपोफॉस्फोरिक ऐसिड पौटैसियम परमैंगनेट द्वारा शीघ्र उपचित हो जाता है।

फॉसफोरस की संयोज्यता ५ मान कर पहले इसे द्विगुण सूत्र द्वारा चित्रित करते थे।

```
        OH
       /
O = P
   |   \
   |    OH
   |    OH
   |   /
O = P
       \
        OH
```

इसके एस्टर का वाष्पघनत्व निकालने पर एस्टर का अणु $(C_2H_5)_4$–P_2O_6 ही ठहरता है। अतः ऐसिड भी $H_4P_2O_6$ हुआ। (पहले गलती से एस्टर के वाष्पघनत्व के आधार पर सूत्र $(C_2H_5)_2PO_3$ माना गया था।)

$$H_4P_2O_6 \rightleftharpoons 4H^+ + (P_2O_6)^{----}$$

$P_2O_6^{----}$ आयन में ऋणाणुओं की संख्या का योग १०+३६+४ =५० है। ८ परमाणुओं के अष्टक पूरा करने के लिये ६४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या ½ (६४–५०) = ७ हुई। अतः ऐसिड और आयन को निम्न प्रकार चित्रित करना पड़ेगा—

फॉसफोरिक ऐसिड—जिस प्रकार फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और जल के योग से फॉसफोरस ऐसिड मिलता है, उसी प्रकार फॉसफोरस पंचक्लोराइड और जल के योग से जो ऐसिड मिलेगा उसका निम्न रूप होना चाहिये—

$$PCl_5 + 5H_2O = P(OH)_5 + 5HCl$$

$$H_5PO_5$$

पर H_5PO_5 कोई ऐसिड प्राप्त नहीं है। इसमें से कुछ पानी के अणु निकल जाने पर कई फॉसफोरिक ऐसिड बनते हैं।

(१) $H_5PO_5 - H_2O = H_3PO_4$, ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड

$$O = P(OH)_3$$

(२) $H_5PO_5 - 2H_2O = HPO_3$, मेटाफॉसफोरिक ऐसिड।

$$O = P(OH) = O$$

(३) $2H_5PO_5 - 3H_2O = H_4P_2O_7$, पायरोफॉसफोरिक ऐसिड।

$$O = P(OH)_2 - O - P(OH)_2 = O$$

ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड, H_3PO_4—सन् १७४३ में मारग्रेफ (Marggraf) ने इसे माइक्रोकॉस्मिक लवण से और फॉसफोरस को जला कर अथवा फॉसफोरस और नाइट्रिक ऐसिड के योग से तैयार किया था। आजकल यह व्यापारिक मात्रा में १०० भाग हड्डी की राख को ९६ भाग सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और १०० भाग पानी के मिश्रण से प्रतिकृत करके बनाया जाता है—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4$$

कैलसियम सलफेट छान कर अलग कर देते हैं। विलयन को गरम कर १·७ घनत्व का कर लेते हैं जिसमें ८५ प्रतिशत फॉसफोरिक ऐसिड होता है। यह पदार्थ अशुद्ध होता है, क्योंकि इसमें थोड़ा सा कैलसियम द्विहाइड्रोजन फॉसफेट भी मिला होता है। इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा अवक्षिप्त करके दूर किया जा सकता है।

फॉसफोरस और नाइट्रिक ऐसिड के योग से शुद्ध फॉसफोरिक ऐसिड मिलता है। १० ग्राम लाल फासफोरस में ३०० c.c. नाइट्रिक ऐसिड (१·२ घनत्व) मिलाओ, और एक रवा आयोडीन* का छोड़ दो।

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड नीरंग चाशनीदार द्रव है। शून्य डेसिकेटर में सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर (डेसिकेटर को बर्फ-नमक के मिश्रण में रख कर) सुखाने पर इसके मणिभ मिलते हैं जिनका द्रवणांक ३८·६° के निकट है। ये मणिभ जलग्राही हैं, और पानी में विलेय और मिश्र्य हैं। इसके जलीय विलयन का उपयोग 'लेमोनेड' बनाने में किया गया है।

२५०° तक ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड को गरम करने पर पायरोफॉसफोरिक ऐसिड मिलता है—

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

पर और अधिक गरम करने पर मेटाफॉसफोरिक ऐसिड मिलता है।

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$$

ऑर्थो फॉसफोरिक ऐसिड निश्चयपूर्वक त्रिभास्मिक है। इसका आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

---

* आयोडीन सम्भवतः पहले फॉसफोरस के साथ त्रिआयोडाइड देता है। यह फिर फॉसफोरस ऐसिड देता है जिसका उपचयन नाइट्रिक ऐसिड से हो जाता है—

$$P + 3I = PI_3$$
$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$
$$3HI + 3HNO_3 = 3H_2O + 3NO_2 + 3I$$
$$H_3PO_3 + 2HNO_3 = H_3PO_4 + H_2O + 2NO_2$$
$$\overline{P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O}$$

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--}$

$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---}$

फॉसफोरिक ऐसिड के विलयन का यदि कास्टिक सोडा से अनुमापन करें और मेथिल ऑरेंज़ सूचक (indicator) का प्रयोग करें तो $H_2PO_4^-$ बन जाने पर ही रंग परिवर्त्तन प्रतीत होगा क्योंकि $H_2PO_4^-$ एसीटिक एसिड के समान ही निर्बल अम्ल है।

$H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^-$ (मेथिल ऑरेंज से)

लाल रंग → पीला रंग

अर्थात् NaH_2PO_4 बनने पर ही मेथिल ऑरेंज की उपयोगिता पूरी हो जाती है।

अगर अनुमापन में फीनोलथैलीन सूचक लें तो लाल रंग तब मिलेगा जब फॉसफोरिक एसिड सब HPO_4^{--} बन जायगा—

$H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{--}$

नीरंग → नीरंग → लाल रंग

अर्थात् फीनोलथैलीन से लाल रंग तब मिलना आरम्भ होगा जब H_3PO_4 से Na_2HPO_4 पूरा पूरा बन जायगा। कोई एसा सूचक नहीं है जो $HPO_4^{--} \rightarrow PO_4^{---}$ परिवर्त्तन का पूर्ण निर्देश करे।

NaH_2PO_4 फीनोलथैलीन से नीरंग

Na_2HPO_4 फीनोलथैलीन से हलका गुलाबी रंग

Na_3PO_4 फीनोलथैलीन से गहरा लाल रंग

इस प्रकार ऑर्थो फॉसफोरिक एसिड के तीन लवण बनते हैं—(१) सोडियम द्विहाइड्रोजन फॉसफेट (सोडियम एसिड फॉसफेट), $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$; (२) द्विसोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; त्रिसोडियम फॉसफेट, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$.

इनके बनाने की सरल विधि यह है कि फॉसफोरिक एसिड के विलयन का कास्टिक सोडा से फीनोलथैलीन डाल कर अनुमापन करो। जितनी मात्रा साम्य के लिये आवे, उसकी आधी डाल कर लवण बनाने पर NaH_2PO_4 मिलेगा; उतनी ही मात्रा डालने पर Na_2HPO_4 लवण बनेगा और उसकी $\frac{3}{2}$ डालने पर Na_3PO_4 लवण बनेगा।

फॉसफोरिक ऐसिड के विलयन के तीन बराबर भाग कर लिये जायं, और एक भाग में इतना कास्टिक सोडा मिलाया जाय कि Na_3PO_4 बने, दूसरे भाग में इतना अमोनिया मिलाया जाय कि $(NH_4)_3PO_4$ बने, और तीसरे में कुछ न मिलाया जाय। अब तीनों भागों को एक में मिला कर विलयन का मणिभीकरण किया जाय तो $Na . NH_4 . HPO_4 . 4H_2O$ के मणिभ मिलेंगे। इसका नाम माइक्रोकॉस्मिक लवण (micro osmic salt) है। ६ ग्राम अमोनियम क्लोराइड और ३६ ग्राम मामूली सोडियम फॉसफेट, $Na_2HPO_4 . 12H_2O$, को थोड़ा गरम पानी में घोलो। सोडियम क्लोराइड का जो अवक्षेप आवे उसे छान लो। विलयन को सुखाने पर भी माइक्रोकॉस्मिक लवण के मणिभ मिलेंगे।

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaCl + Na . NH_4 . HPO_4$$

मेटाफॉसफोरिक ऐसिड, HPO_3—ऑर्थो- या पायरोफॉसफोरिक ऐसिड को रक्त ताप तक गरम करने पर मेटाफॉसफोरिक ऐसिड बनता है—

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$$

$$H_4P_2O_7 = 2HPO_3 + H_2O$$

इतना गरम करने पर यह कांच सा मास होता है। और अधिक गरम किया जाय तो कुछ P_2O_5 भी बन जाता है। इस प्रकार उपलब्ध कांच को पानी में छोड़ा जाय तो यह चटख जाता है। इस कांच को पानी में घोला जाय तो जो विलयन मिलता है, वह वस्तुतः $(HPO_3)_x$ का होता है जैसा कि हिमांक अवनमन के फलों से प्रतीत होता है। संभवतः यह श्लैप (कोलायडीय) है। $(HPO_3)_x$ में x का मान १,२,३,४,५ और ६ तक है। हौल्ट (Holt) और मायर्स (Myers) ने हिमांक अवनमन के अन्तर से चार मेटाफॉसफोरिक ऐसिडों को पहिचाना है—(१) $Pb(PO_3)_2$ और H_2S के योग से बनने वाला HPO_3; (२) H_3PO_4 को चटखा करके बनने वाला ऐसिड; (३) संख्या-दो वाले ऐसिड को २४ घंटे तक रक्त तप्त करके बनाया जाने वाला जल-अग्राही ऐसिड $(HPO_3)_2$; (४) H_3PO_4 को थोड़ी देर तक गरम करने पर बनने वाला जलग्राही ऐसिड (HPO_3).

पायरोफॉसफोरिक ऐसिड, $H_4P_2O_7$—ऑर्थोफॉसफोरस ऐसिड को यदि २१३° तक गरम किया जाय तो मुख्यतः पायरो ऐसिड बनता है और कुछ मेटा भी।

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

यदि साधारण सोडियम फॉसफेट, Na_2HPO_4, को लाल आँच पर गरम किया जाय तो **सोडियम पायरोफॉसफेट**, $Na_4P_2O_7$, बनता है।

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

सिलवर नाइट्रेट के विलयन से दोनों की पहिचान की जा सकती है। ऑर्थो फॉसफेट का विलयन तो इससे पीला अवक्षेप Ag_3PO_4 का देगा, पर सोडियम पायरोफॉसफेट का विलयन सिलवर नाइट्रेट से सफेद अवक्षेप $Ag_4P_2O_7$ का देता है।

सोडियम पायरोफॉसफेट के विलयन में लेड नाइट्रेट डालने पर लेड पायरोफॉसफेट का सफेद अवक्षेप आता है। इस अवक्षेप को पानी में छितराया जाय और फिर हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय तो लेड सलफाइड अवक्षिप्त हो जायगा, और विलयन में पायरोफॉसफोरिक ऐसिड मिलेगा—

$$Na_4P_2O_7 + 2Pb(NO_3)_2 = Pb_2P_2O_7 + 4NaNO_3$$
$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S = H_4P_2O_7 + 2PbS$$

विलयन को छान कर शून्य में उड़ाने पर और $-१०°$ तक ठंडा करने पर शुद्ध **पायरोफॉसफोरिक ऐसिड** के मणिभ मिलेंगे जिनका द्रवणांक ६१° है।

मेगनीशियम या मैंगनीज़ के लवणों को माइक्रोकॉस्मिक लवण से अवक्षिप्त करने पर $MgHPO_4$ और $MnHPO_4$ प्राप्त होते हैं। इन्हें मूषा में रक्त तप्त करने पर मेगनीशियम पायरोफॉसफेट, $Mg_2P_2O_7$ और मैंगनीज़ पायरोफॉसफेट, $Mn_2P_2O_7$, बनते हैं—

$$2MgHPO_4 = Mg_2P_2O_7 + H_2O$$
$$2MnHPO_4 = Mn_2P_2O_7 + H_2O$$

मेगनीशियम और मैंगनीज़ के लवणों का परिमापन इसी प्रकार करते हैं।

फॉसफोरिक ऐसिडों की रचना—ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड, H_3PO_4, त्रिभास्मिक है, और इसका त्रिसोडियम लवण निम्न प्रकार आयनीकृत होता है—

$$Na_3PO_4 \rightleftharpoons 3Na^+ + PO_4^{---}$$

फॉसफेट आयन में संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या ५ + ४ × ६ + ३ = ३२ है। इनमें अन्तिम ३ ऋणाणु आयनीकरण में सोडियम के ३ परमाणुओं से प्राप्त हुए हैं। PO_4^{---} में कुल परमाणुओं की संख्या ५ है। अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{१}{२}(५ \times ८ - ३२) = ४$ हुई।

$$\left[\overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{P} \begin{matrix} \diagup O \\ - O \\ \diagdown O \end{matrix}\right]^{---} \qquad \left[O = P \begin{matrix} \diagup O \\ - O \\ \diagdown O \end{matrix}\right]^{---}$$

शुद्ध अशुद्ध

PO_4^{---} आयन

इस प्रकार स्पष्टतः फॉस्फेट आयन में एक अर्ध-ध्रुवीय द्विगुण बन्धन है। फॉस्फोरिक ऐसिड का सूत्र निम्न प्रकार हुआ।

$$\overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{P} \begin{matrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ H:\ddot{O}: & \ddot{P} & :\ddot{O}:H \\ & :\ddot{O}: & \\ & \ddot{H} & \end{matrix}$$

ऑर्थोफॉस्फोरिक ऐसिड

मेटाफॉस्फोरिक ऐसिड, HPO_3, का लवण निम्न प्रकार आयन देता है—

$$NaPO_3 \rightleftharpoons Na^+ + PO_3^-$$

PO_3^- आयन में संयोजक ऋणाणुओं की संख्या ५ + ६ × ३ + १ = २४ है। परमाणुओं की संख्या ४ है। अतः बन्धनों की संख्या = $\frac{1}{2}$ (३२-२४) = ४।

अतः इसकी रचना निम्न प्रकार है

$$\left[\begin{matrix} \overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{P} = O \\ | \\ O \end{matrix}\right]^{-} \qquad \left[\begin{matrix} O = P = O \\ | \\ O \end{matrix}\right]^{-}$$

शुद्ध अशुद्ध

PO_3^- आयन

इस आधार पर मेटाफॉस्फोरिक ऐसिड की रचना यह हुई—

$$\begin{matrix} \overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{P} = O \\ O \\ H \end{matrix} \quad \text{या} \quad \begin{matrix} :\ddot{O}: P :: \ddot{O}: \\ :O: \\ \ddot{H} \end{matrix}$$

मेटाफॉस्फोरिक ऐसिड

पायरोफॉसफोरिक ऐसिड, $H_4P_2O_7$—इसके लवण दो ही श्रेणियों के हैं, $Na_4P_2O_7$ और $Na_2H_2P_2O_7$; बीच के और लवण जैसे $Na_3HP_2O_7$ या $NaH_3P_2O_7$ नहीं पाये जाते। $Na_4P_2O_7$ का आयनीकरण निम्न प्रकार है—

$$Na_4P_2O_7 \rightleftharpoons 4Na^+ + P_2O_7^{----}$$

पायरोफॉसफेट आयन में संयोज्य ऋणाणुओं की संख्या (२×५+७×६+४)=५६ है, और कुल परमाणुओं की संख्या ६ हैं। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (९×८−५६)=८ इस प्रकार पायरोफॉसफेट आयन निम्न हुई—

$$\left[\begin{array}{ccccccc} & & O & & O & & \\ & & | & & | & & \\ \bar{O} & \leftarrow & {}^{+}P & -O- & P^{+} & \rightarrow & \bar{O} \\ & & | & & | & & \\ & & O & & O & & \end{array}\right]^{----} \qquad \left[\begin{array}{ccccccc} & & O & & O & & \\ & & | & & | & & \\ O & = & P & -O- & P & = & O \\ & & | & & | & & \\ & & O & & O & & \end{array}\right]^{----}$$

शुद्ध   अशुद्ध

इस आधार पर पायरोफॉसफोरिक ऐसिड की रचना निम्न प्रकार हुई—

या

$$\begin{array}{c} H \quad H \\ :\ddot{O}: \;\; :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{P}:\ddot{O}:\ddot{P}:\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: \;\; :\ddot{O}: \\ \ddot{H} \quad \ddot{H} \end{array}$$

फॉसफेटों की पहिचान—ऑर्थोफॉसफेट की पहिचान अमोनियम मॉलिब्डेट से की जाती है। फ़ॉसफेट के विलयन में नाइट्रिक ऐसिड डाल कर अमोनियम मॉलिब्डेट डालते हैं, और गरम करते हैं। सरसों के फूल सा वसन्ती रंग का अवक्षेप आता है। यदि मेटाफॉसफेट या पायरोफॉसफेट के विलयनों को भी हलके अम्लों के साथ उबाल लिया जाय तो ये भी अमोनियम मॉलिबडेट के साथ ऐसा ही अवक्षेप देते हैं। यह वसन्ती अवक्षेप अमोनियम मॉलिबडेट $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$ का है। यह ध्यान रहे कि ऐसे ही रंग का अवक्षेप आर्सेनेट से भी आता है।

रजत नाइट्रेट द्वारा अवक्षेप देख कर भी पता लगाया जा सकता है कि फॉसफेट ऑर्थो है, मेटा या पायरो। इन तीनों में से केवल ऑर्थो ऐसिड तो रजत नाइट्रेट से पीला अवक्षेप देता है, मेटा और पायरो सफेद अवक्षेप देते हैं। इन तीनों में से मेटाफॉसफेट ऐसा है जो ऐलब्यूमिन का स्कंधन (coagulation) करता है, शेष दोनों नहीं।

फॉसफोरस के हैलाइड—फॉसफोरस के दो फ्लोराइड, PF_3, और PF_5; दो क्लोराइड, PCl_3 और PCl_5; दो ब्रोमाइड PBr_3 और PBr_5; और संभवतः एक ही आयोडाइड, PI_3 (क्योंकि PI_5 का अस्तित्व संदिग्ध है) पाये जाते हैं। P_2I_4 भी पाया गया है।

इनके अतिरिक्त फॉसफोरस ऑक्सि-फ्लोराइड, POF_3; फॉसफोरस ऑक्सि-क्लोराइड, $POCl_3$ और फॉसफोरस ऑक्सिब्रोमाइड, $POBr_3$, भी ज्ञात हैं।

फॉसफोरस के कुछ मिश्रित हैलाइड जैसे PBr_2F_3, PCl_3Br_2, PCl_3.-Br_2Br_2; आदि भी पाये जाते हैं।

फॉसफोरस त्रिफ्लोराइड, PF_3—यह लेड फ्लोराइड और कॉपर फॉसफाइड दोनों को साथ साथ गरम करने पर फॉसफोरस त्रिफ्लोराइड बनता है—

$$3PbF_2 + Cu_3P_2 = 3Pb + 3Cu + 2PF_3$$

आर्सेनिक त्रिफ्लोराइड और फॉसफोरस त्रिक्लोराइड के योग से भी यह बनता है—

$$PCl_3 + AsF_3 = AsCl_3 + PF_3$$

फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड को यशद फ्लोराइड से प्रतिकृत करके भी इसे बनाते हैं—

$$3ZnF_2 + 2PBr_3 = 2PF_3 + 3ZnBr_2$$

फॉसफोरस त्रिफ्लोराइड नीरंग गैस है। काँच पर इसका प्रभाव नहीं पड़ता। पानी के साथ उदविच्छेदित होकर यह हाइड्रोफ्लोफॉसफोरिक एसिड देता है।

$$2PF_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 2HF + HPF_4$$

फॉसफोरस पंचफ्लोराइड, PF_5—फॉसफोरस जब फ्लोरीन में जलता है, तो फॉसफोरस पंचफ्लोराइड बनता है। आर्सेनिक त्रिक्लोराइड और फॉसफोरस पंचफ्लोराइड के योग से भी यह मिलता है—

$$5AsF_3 + 3PCl_5 = 3PF_5 + 5AsCl_3 .$$

फाँसफोरस फ्लोरब्रोमाइड को १५° तक गरम करने पर भी यह बनता है—

$$5PF_3 . Br_2 = 3PF_5 + 2PBr_5.$$

वाष्प-घनत्व के आधार पर इसका सूत्र PF_5 ही है। यह काफी स्थायी पदार्थ है, पर पानी के योग से विभाजित हो जाता है। काँच पर इसका असर नहीं होता। हवा के योग से यह POF_3 का धुआँ देता है। अमोनिया गैस के योग से ठोस योगजात यौगिक $2PF_5. 5NH_3$ देता है।

फाँसफोर-फ्लोरब्रोमाइड, $PF_3 . Br_2$—ब्रोमीन और फाँसफोरस त्रि-फ्लोराइड के मिश्रण को–२०° तक ठंढा करने पर यह बनता है। गरम करने पर यह फाँसफोरस पञ्चफ्लोराइड और पञ्चब्रोमाइड में विभाजित हो जाता है।

फाँसफोरिल फ्लोराइड, POF_3 —यह हवा और फाँसफोरस पञ्च-फ्लोराइड के योग से, अथवा फाँसफोरस पञ्चफ्लोराइड और पानी के योग से बनता है—

$$PF_5 + H_2O = POF_3 + 2HF.$$

थायोफॉसफोरिल फ्लोराइड, PSF_3 —फॉसफोरस सलफाइड, P_2S_5, और लेड फ्लोराइड के योग से यह गैसें बनती है—

$$P_2S_5 + 3PbF_2 = 2PSF_3 + 3PbS.$$

यह जिस रूप से हवा से संयुक्त होती है, यह इसकी विशेषता है। हवा में इसकी जो स्वतः ज्वाला उठती है, उसमें दीप्ति तो काफी होती है, पर यह इतनी ठंढी होती है, कि इसमें हाथ रखने पर नहीं जलता।

फॉसफोरस त्रिक्लोराइड, PCl_3 —गेलूसाक (Gay-Lussac) और थेनार्ड (Thenard) ने १८०८ में पहली बार इसे फॉसफोरस और क्लोरीन के योग से तैयार किया। फॉसफोरस क्लोरीन में स्वतः जल उठता है, और प्रतिक्रिया में अधिकतर तो त्रिक्लोराइड और थोड़ा सा पञ्चक्लोराइड भी बनता है।

भभके में लाल या श्वेत फॉसफोरस पर शुष्क क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर त्रिक्लोराइड की जो वाष्पें उठती हैं, इन्हें शुष्क ठंढे ग्राहक पात्र में ठंढा कर लेते हैं। श्वेत फाँसफोरस के ऊपर रख छोड़ने के बाद फिर से स्रवण करके इसका शोधन करते हैं।

फॉसफोरस त्रिक्लोराइड भारी नीरंग धूमवान द्रव है। इसका वर्त्तनांक ऊँचा है (१'६१)। इसका क्वथनांक ७८° और हिमांक—११५° है। यह वस्तुतः अधातु का एक आदर्श क्लोराइड है। यह पानी से और सभी यौगिकों से जिनमें HO समूह हो प्रतिक्रिया करता है। OH समूह के स्थान में Cl की स्थापना हो जाती है—

$$P\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + 3HOH = P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3HCl$$

$$PCl_3 + 3C_2H_5OH = P(OH)_3 + 3C_2H_5Cl$$

यह क्लोरीन के योग से फॉसफोरस पंचक्लोराइड देता है।

फॉसफोरस पंचक्लोराइड, PCl_5—फॉसफोरस त्रिक्लोराइड के ऊपर तब तक क्लोरीन प्रवाहित करने पर, जब तक कि पदार्थ हरे से मणिभों का न हो जाय, फॉसफोरस पंचक्लोराइड बनता है। वुल्फ बोतल में बीच के छेद में थिसेल फनेल लगा कर उससे फॉसफोरस त्रिक्लोराइड डालते हैं, और एक छेद में मुड़ी नली लगा कर उसमें से क्लोरीन प्रवाहित करते हैं।

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

इसे डेवी (Davy) ने १८१० में पहली बार तैयार किया। यह हरित्-श्वेत रंग का ठोस पदार्थ है। साधारण दाब पर १००° पर बिना गले ही इसका ऊर्ध्वपात होता है। पर दाब के भीतर गरम करने पर १४८° पर यह पिघलता है। इसकी वाष्पों में निम्न साम्य रहता है—

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

अतः इसका वाष्पघनत्व बहुधा ५२ के लगभग होता है, मानों इसका सूत्र PCl_5 का आधा हो, पर निम्न तापक्रमों पर इसका वाष्पघनत्व १०५ के लगभग ही होता है जो PCl_5 अणु का होना चाहिये।

पानी के योग पर यह सी-सी सी-सी की सी ध्वनि देता है; प्रतिक्रिया में पहले तो ऑक्सिक्लोराइड, $POCl_3$, बनता है, और बाद को ऑर्थोफॉस-फोरिक ऐसिड—

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$$

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

कार्बनिक रसायन में इसका उपयोग ऐसिड क्लोराइड बनाने में विशेष है। ऐसिड के OH समूह के स्थान पर क्लोरीन स्थापित हो जाता है—

$$CH_3\,COOH + PCl_5 = CH_3\,COCl + POCl_3 + HCl$$

निर्जल सलफ्यूरिक और नाइट्रिक ऐसिडों के साथ भी इसी प्रकार की प्रतिक्रिया होती है—

$$SO_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2PCl_5 = SO_2 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl.$$

$$NO_2\,OH + PCl_5 = NO_2\,Cl + POCl_3 + HCl$$

ऐसीटोन में तो OH नहीं है, पर यह ऑक्सीजन को दो क्लोरीन परमाणुओं द्वारा स्थापित करता है—

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CO + PCl_5 = \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C{:}Cl_2 + POCl_3$$

द्वि क्लोरोप्रोपेन

शुष्क अमोनिया के साथ इसकी प्रतिक्रिया होती है, जिसमें क्लोरो-**फॉसफेमाइड** और अमोनियम क्लोराइड बनते हैं—

$$4NH_3 + PCl_5 = PCl_3\,(NH_2)_2 + 2NH_4\,Cl$$

क्लोरोफॉसफेमाइड पानी के योग से **फॉसफेमाइड** देता है जो अविलेय श्वेत चूर्ण है—

$$PCl_3\,(NH_2)_2 + H_2O = PO\,(NH)\,NH_2 + 3HCl.$$

अमोनियम क्लोराइड और फॉसफोरस पंचक्लोराइड के योग से कई फॉसफोनाइट्रिल क्लोराइड बनते हैं, जैसे $(PNCl_2)_3$, $(PNCl_2)_4$, इत्यादि।

फॉसफोरस द्विक्लोराइड, P_2Cl_4—फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और हाइड्रोजन के मिश्रण में मूक विसर्ग की प्रतिक्रिया से संभवतः यह बनता है।

फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड, $POCl_3$—(१) यह फॉसफोरस पंचक्लोराइड और जल की न्यून मात्रा के योग से बनता है—

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2H_2O$$

(२) यह पोटैसियम क्लोरेट और फॉसफोरस त्रिक्लोराइड के योग से विशेष आसानी से बनता है। दोनों के मिश्रण का स्रवण करना चाहिये—

$$KClO_3 + 3PCl_3 = 3POCl_3 + KCl.$$

(३) फॉसफ़ोरस पंचक्लोराइड और फॉसफोरस पंचौक्साइड के योग से भी फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड बनता है—

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3 .$$

(४) ऑक्ज़ेलिक एसिड और फॉसफोरस पंचक्लोराइड के योग से भी बनता है—

$$PCl_5 + H_2C_2O_4 = POCl_3 + CO_2 + CO + 2HCl$$

यह धूमवान नीरंग द्रव है, जिसका क्वथनांक १०७.२° और द्रवणांक १.३८° है।

फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड, PBr_3—श्वेत फॉसफोरस को बेंज़ीन द्रव के भीतर ब्रोमीन द्वारा प्रतिकृत करने पर फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड बनता है। मिश्रण में से ८०° पर बेंज़ीन और १७४° पर त्रिब्रोमाइड का स्रवण अलग अलग किया जा सकता है।

लाल फॉसफोरस को ठंढे मिश्रण में रख कर, उसमें यदि ब्रोमीन छोड़ा जाय तो रोशनी निकलती है, और त्रिब्रोमाइड बनता है जिसका स्रवण किया जा सकता है।

फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और ब्रोमीन के योग से भी फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड कुछ बनता है—

$$2PCl_3 + 5Br_3 = 2PBr_3 + 3Cl_2$$

फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड त्रिक्लोराइड के समान पदार्थ है। इसकी प्रतिक्रियायें भी उसी की प्रतिक्रियाओं से मिलती जुलती हैं जैसे—

$$3C_2H_5OH + PBr_3 = 3C_2H_5Br + H_3PO_3$$

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3$$

फॉसफोरस पंचब्रोमाइड, PBr_5—फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड और ब्रोमीन के योग से यह बनता है—

$$PBr_3 + Br_2 = PBr_5$$

यह फॉसफोरस त्रिक्लोराइड पर ब्रोमीन और आयोडीन के मिश्रण के योग से भी बनता है।

ठोस पंचब्रोमाइड दो प्रकार का होता है—(१) पीला, जो वाष्पों को वेग से ठंढा करने पर मिलता है, (२) लाल जो वाष्पों को धीरे धीरे ठंढा करने पर मिलता है। इसकी वाष्प में निम्न साम्य रहता है—

$$PBr_5 \rightleftharpoons PBr_3 + Br_2$$

प्रतिक्रियाओं में यह फॉसफोरस पंचक्लोराइड के समान है—

$$PBr_5 + H_2O = POBr_3 + 2HBr$$

$$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$$

$$CH_3COOH + PBr_5 = CH_3COBr + POBr_3 + HBr$$

फॉसफोरस ऑक्सिब्रोमाइड, $POBr_3$ —यह फॉसफोरस पंचब्रोमाइड और जल की न्यून मात्रा के योग से अथवा फॉसफोरस पंचौक्साइड और पंचब्रोमाइड को मिलाने पर बनता है—

$$3PBr_5 + P_2O_3 = 5POBr_3$$

यह ठोस पदार्थ है। इसका क्थनांक १६०° है।

फॉसफोरस त्रिऑयोडाइड, PI_3 —आयोडीन और पीले फॉसफोरस के तुल्य भारों को कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर मिलाने से यह बनता है। इसके लाल मणिभ होते हैं। प्रतिक्रिया में थोड़ा सा **फॉसफोरस द्वि-आयोडाइड**, P_2I_4, भी बनता है।

फॉसफोरस सलफाइड—यदि सफेद फॉसफोरस और गन्धक को साथ साथ गलाया जाय तो उग्र विस्फोट होगा, और फॉसफोरस सलफाइड बनेंगे। लाल फॉसफोरस को निष्क्रिय गैस के वातावरण में गन्धक के साथ सावधानी से गरम करने पर भी सलफाइड बनते हैं। कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर इनका मणिभीकरण किया जा सकता है। गन्धक और फॉसफोरस के अनुपात के अनुसार P_2S_5, P_4S_7 और P_4S_3 यौगिक बनते हैं।

फॉसफोरस पंचसलफाइड धूसर-पीत रंग का मणिभीय पदार्थ है, जिसका द्रवणांक २६०° और क्वथनांक ५१४° है, इसका वाष्प-घनत्व P_2S_5 अणु के अनुकूल है। जल के योग से इसका विच्छेदन हो जाता है—

$$P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S$$

इसका उपयोग—OH समूह को —SH समूह में परिणत करने में होता है, जैसे C_2H_5OH से मरकैप्टान, C_2H_5SH ।

चतुः फॉसफोरस त्रिसलफाइड, P_4S_3 —इसका द्रवणांक १७२.५° और क्वथनांक ४०८° है। यह बहुत धीरे-धीरे उदविच्छेदित होता है। इसका उपयोग दियासलाइयाँ बनाने में होता है।

चतु:फॉसफोरस सप्तसल्फाइड, P_4S_7—इसके हलके-पीले रंग के मणिभ कार्बन द्विसलफाइड के विलयन से मिलते हैं। इसका द्रवणांक ३१०° और क्वथनांक ५२३° है।

प्रश्न

१. प्रकृति के फॉसफोरस चक्र का वर्णन दो। शिलाओं में फॉसफोरस किस रूप में मिलता है?

२. फॉसफोरस के विविध रूपों का वर्णन दो। लाल फॉसफोरस कैसे बनाते हैं? फॉसफोरसों से इसकी तुलना करो।

३. फॉसफोरस के अपचायक गुणों के कुछ उदाहरण दो।

४. दियासलाई के व्यवसाय पर लेख लिखो।

५. फॉसफोरस के कौन कौन हाइड्राइड जानते हो? फॉसफीन, और फॉसफोनियम आयोडाइड बनाने की विधियाँ दो।

६. फॉसफ़ीन की तुलना आर्सेनिक और एण्टीमनी के हाइड्राइडों से करो।

७. फॉसफोरस चतुःऑक्साइड कैसे बनाओगे? फॉसफोरस के अन्य कौन ऑक्साइड जानते हो?

८. हाइपोफॉसफोरस ऐसिड के बनाने की विधि और इसके लवणों के उपयोग बताओ। हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड क्या है?

९. फॉसफोरस ऐसिड अच्छा अपचायक है—कुछ उदाहरण दो।

१०. विभिन्न फॉसफोरिक ऐसिडों की अणु रचनायें दो।

११. फॉसफोरस पंचक्लोराइड और त्रिक्लोराइड कैसे बनते हैं? इनके क्या उपयोग हैं?

१२. फॉसफोरस के सलफाइडों पर टिप्पणी लिखो।

अध्याय १८

पंचम समूह के तत्त्व (३)

आर्सेनिक, एण्टीमनी और बिसमथ

[Arsenic, Antimony and Bismuth]

चित्र १००—आर्सेनिक निस्तापक

आर्सीनियस ऑक्साइड या संखिया इस देश का एक परिचित विष है। मनःशिला (मैंसिल) आर्सेनिक का प्रचलित सलफाइड है, जो चित्राल में पाया जाता है, और विदेशों में रिअलगर और ऑर्पिमेंट नाम से विख्यात है। इनका लाल और सुनहरी रंग दीवारों पर बनी हुई प्राचीन मिश्र की चित्रकारियों में अब तक पाया जाता है। ग्रीस वालों ने ही ऑर्पिमेंट का नाम "आर्सेनिकोन" दिया था, जिसके आधार पर इसके तत्त्व का नाम आर्सेनिक पड़ा है।

खनिज और अयस्क—आर्सेनिक प्रकृति में काफी विस्तृत है। लगभग सभी खनिजों में आर्सेनिक की थोड़ी बहुत मात्रा होती है। इसीलिये लगभग सभी साधारण धातुओं में आर्सेनिक की सूक्ष्म अशुद्धि पायी जाती है। आर्सेनिक का मुख्य खनिज **मिसपिकेल** (mispickel) $FeS_2 . FeAs_2$ है जो लोह माक्षिक और लोह आर्सेनाइड का मिश्रण है। मनःशिला लाल और स्वर्ण रंगों की होती है। लाल को रिअलगर (realgar) कहते हैं, यह $As_2 S_2$ है, और सुनहरी को आर्पिमेंट (orpiment), यह $As_2 S_3$ है। अनेक खनिजों का जारण करते समय (जैसे वंग या ताँबे के) आर्सीनियस ऑक्साइड, $As_2 O_3$, बनता है।

आर्सेनिक के अन्य खनिज ये हैं—निकेल ग्लांस, (nickel glance) NiAs S, कोबल्टाइट (cobaltite), CoAs S, कोबल्ट ब्लूम, (cobalt bloom) $Co_3 (AsO_4)_2 8H_2O$।

प्रकृति में कभी कभी मुक्त आर्सेनिक भी पाया जाता है ।

धातुकर्म—आर्सेनिक के खनिजों या अयस्क का जारण करने पर बहुधा आर्सीनियस ऑक्साइड बनता है—

$$4CoAsS + 9O_2 = 4SO_2 + 4CoO + 2As_2O_3$$
$$FeS_2FeAs_2 + 5O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 + As_2O_3$$

इस निस्तापन या जारण के लिये ऑक्सलेंड और हॉकिंग का भ्रामक निस्तापक (Oxland and Hocking's revolving calciner) काम में आता है। यह लोहे का एक बड़ा बेलन होता है जो घूमता रहता हैं। इसके भीतर अग्निजित पदार्थों का अस्तर होता है। ऊपर के हॉपर से खनिज धीरे धीरे खिसक कर नीचे आता रहता है। निचले सिरे पर जो ज्वालायें और गरम गैसें खनिज के संपर्क में आती हैं, उनसे खनिज का जारण होता है। आर्सीनियस ऑक्साइड का धुआँ उठ कर एक टंकी में जमा होता है।

मिट्टी की मूषा में कोयला मिला कर आर्सीनियस ऑक्साइड को गरम करने पर आर्सेनिक तत्त्व मिलता है—

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$$

आर्सेनिकिल माक्षिक, Fe_2AsS_2, को लोहे के साथ गरम करके भी आर्सेनिक बनता है—

$$Fe_2AsS_2 = 2FeS + As$$

आर्सेनिक सलफाइड को पोटैसियम सायनाइड के साथ गरम करने पर भी आर्सेनिक मिलता है।

तत्त्व के रूपान्तर—फॉसफोरस के समान आर्सेनिक भी कई रूपान्तरों में पाया जाता है जिनमें से निम्न मुख्य हैं—

ऐलफा-आर्सेनिक या पीला आर्सेनिक—यह पीले फॉसफोरस के समान है। आर्सेनिक की वाष्पों को एकाएक ठंढा करने पर यह बनता है कार्बन द्विऑक्साइड के वातावरण में आर्सेनिक को गरम करते हैं, और

वाष्पों को द्रव कार्बन द्विऑक्साइड में शीघ्र ठंडा करते हैं। फिर वाष्पों को ठंढे कार्बन द्विसलफाइड में शोषित करते हैं। कार्बन द्विसलफाइड को उड़ा कर पीले आर्सेनिक के मणिभ मिलते हैं। इसका घनत्व ३·७ है। यह अस्थायी रूप है। वायु में आसानी से उपचित होता है। उपचयन के समय थोड़ी सी दीप्ति निकलती है (जैसे श्वेत फॉसफोरस में), और लहसुन की सी गन्ध आती है। प्रकाश के प्रभाव से पीला आर्सेनिक धूसर आर्सेनिक में परिणत हो जाता है।

धूसर आर्सेनिक को वाष्पीकृत करके और वाष्पों को द्रव वायु में ठंढा करके भी पीला आर्सेनिक बनाया जा सकता है।

कार्बन द्विसलफाइड में पीला आर्सेनिक विलेय है, और विलायक के द्रवणांक के अवनमन पर आर्सेनिक का अणु As_4 निकलता है।

बीटा-आर्सेनिक या काला आर्सेनिक—धूसर आर्सेनिक को हाइड्रोजन के प्रवाह में काँच की नली में गरम करने पर काला आर्सेनिक बनता है। नली के ठंढे भाग में जहाँ तापक्रम २००° के लगभग होता है, यह जमा हो जाता है। यह धूसर आर्सेनिक की अपेक्षा कम स्थायी है। ८०° पर भी हवा में यह उपचित नहीं होता। पर नली में ३६०° तक गरम किये जाने पर यह धूसर आर्सेनिक बन जाता है। काले आर्सेनिक का घनत्व ४·७ है। यह कार्बन द्विसलफाइड में अविलेय है।

गामा-आर्सेनिक या धूसर आर्सेनिक—साधारण स्थायी आर्सेनिक धूसर वर्ण का होता है। इसमें धातु की सी चमक होती है। इसके षट्कोणीय-राम्भोफलकीय रवे होते हैं। इसका घनत्व ५·७३ है। यह कार्बन द्विसलफाइड में विलेय नहीं है। यह ताप और बिजली का अच्छा चालक है। यह १००° पर धीरे धीरे वाष्पीकृत होता है। ४५०° पर इसका शीघ्रता से ऊर्ध्वपात होता है। इसके धुएं का रंग नीबू का सा पीला होता है। इसकी वाष्पों में निम्न साम्य है जैसा कि वाष्प घनत्व से स्पष्ट है—

$$As_4 \rightleftharpoons 2As_2$$

तापक्रम	८६०°	१७१४°	१७३६°
वाष्पघनत्व	१४७	७६	७७
As_4(%)	९८%	७३%	३%

शुष्क वायु में धूसर आर्सेनिक का उपचयन नहीं होता पर आर्द्र वायु में इसके ऊपर काली सी तह जम जाती है जो आर्सेनिक त्रिऑक्साइड

की है। २००° तक गरम किया जाय तो इसमें प्रस्फुरण दिखायी देता है। ४००° पर गरम करने पर यह सफेद ज्वाला से जलता है।

$$As_4 + 3O_2 = 2As_2O_3$$

रासायनिक गुण—आर्सेनिक चूर्ण क्लोरीन गैस में जलता है और त्रिक्लोराइड बनता है—

$$As_4 + 6Cl_2 = 4AsCl_3$$

हवा की उपस्थिति में यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय है, और त्रिक्लोराइड बनता है—

$$As_4 + 3O_2 = As_4O_6$$

$$As_4O_6 + 12HCl = 4AsCl_3 + 6H_2O$$

हलके नाइट्रिक ऐसिड का ठंडे तापक्रम पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता। हलके गरम नाइट्रिक ऐसिड से उपचयन होकर आर्सेनिक ऐसिड, H_3AsO_4, बनता है। सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से आर्सेनिक ऐसिड या आर्सेनिक ऑक्साइड, As_2O_5, बनता है।

$$2As + 2HNO_3 = As_2O_3 + H_2O + 2NO$$

हलका गरम

$$6As + 10HNO_3 \text{ (सान्द्र)} = 3As_2O_5 + 5H_2O + 10NO$$

हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की आर्सेनिक पर प्रतिक्रिया नहीं होती, पर गरम सान्द्र ऐसिड के योग से आर्सेनिक घुल जाता है। पहले तो आर्सेनिक सलफेट बनता है, पर बाद को आर्सीनियस ऑक्साइड—

$$3H_2SO_4 + 2As = As_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

$$As_2(SO_4)_3 + 6H = As_2O_3 + 3SO_2 + 3H_2O$$

आर्सेनिक क्षार के विलयन में नहीं घुलता पर क्षारों के साथ गलाने पर पहले तो आर्सेनाइट, Na_3AsO_3, बनता है, पर ऊँचे तापक्रम पर आर्सेनेट और आर्सेनाइड बनता है—

$$6NaOH + 2As = 2Na_3AsO_3 + 3H_2$$

$$4Na_3AsO_3 = 3Na_3AsO_4 + Na_3As$$

परमाणुभार—आर्सेनिक के वाष्पशील यौगिकों के वाष्पघनत्व के आधार पर इसका परमाणुभार ७५ के लगभग ठहरता है। रजत आर्सेनेट को रजत ब्रोमाइड में परिणत करके इसका ठीक-ठीक परमाणुभार ७४.६३ ठहरता है। इसके कोई समस्थानिक नहीं पाये गये।

आर्सेनिक हाइड्राइड, या आर्सीन, AsH_3—जिस प्रकार नाइट्रोजन से अमोनिया, NH_3, और फॉसफोरस से फॉसफीन, PH_3, बनता है, उसी प्रकार आर्सेनिक का हाइड्राइड आर्सीन, AsH_3, है। आर्सेनिक के यौगिकों को नवजात हाइड्रोजन से अपचित करके यह बनता है—

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O$$

मेगनीशियम आर्सेनाइड या कैलसियम या ज़िंक आर्सेनाइड और ऐसिड के योग से भी आर्सीन बनता है—

$$Ca_3As_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2AsH_3$$
$$Zn_3As_2 + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 2AsH_3$$

इसी प्रकार सोडियम आर्सेनाइड और पानी के योग से भी यह तैयार होता है—

$$Na_3As + 3H_2O = 3NaOH + AsH_3$$

यह नीरंग गैस है जो–१००° तक ठंढा करने पर द्रवीभूत हो जाती है। इसमें अग्राह्य दुर्गन्ध होती है। हवा मिला कर हलकी की जाने पर भी प्रबल विष है। आर्सीन है भी अस्थायी। २३०° तक गरम करने पर आर्सेनिक और हाइड्रोजन देता है—

$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2$$

यह प्रबल उपचायक रस है। रजत नाइट्रेट के विलयन के साथ पीले रंग का पदार्थ मिलता है जो $Ag_3As.3AgNO_3$ है। यह पीला पदार्थ धीरे धीरे काला पड़ जाता है, क्योंकि चाँदी अवक्षिप्त होती है।

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3As.3AgNO_3 + 3HNO_3$$
$$Ag_3As.3AgNO_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 6HNO_3 + 6Ag$$

तप्त ताम्र ऑक्साइड पर प्रवाहित होने पर आर्सीन से कॉपर आर्सेनाइड मिलता है—

$$3CuO + 2AsH_3 = Cu_3As_2 + 3H_2O$$

इसी प्रकार तप्त सोडियम के ऊपर प्रवाहित करने से सोडियम आर्सेनाइड बनता है—

$$2AsH_3 + 6Na = 2Na_3As + 3H_2$$

मार्श-बर्ज़ीलियस परीक्षण—आर्सेनिक के यौगिक सरलता से गैसीय आर्सीन देते हैं, और यह गैस तप्त होने पर आर्सेनिक देती है। इस आधार पर आर्सेनिक की पहिचान की जाती है। इस परीक्षण को "मार्श-परीक्षण" या "मार्श-बर्ज़ीलियस परीक्षण" (Marsh-Berzelius test) कहते हैं।

चित्र १०१—मार्श-बर्ज़ीलियस परीक्षण

आर्सेनिक के विलेय यौगिक में जस्ता और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने पर आर्सीन गैस बनती है। इस प्रयोग के लिए शुद्ध जस्ता (जिसमें आर्सेनिक न हो) एक फ्लास्क में लेते हैं। जो हाइड्रोजन गैस इस जस्ते और ऐसिड के योग से बनती है, उसे कैलसियम क्लोराइड के टुकड़ों से भरी नली (ख) में होकर प्रवाहित करते हैं। इस प्रकार, यह गैस सलफाइड और आर्द्रता से मुक्त हो जाती है। इस शुष्क गैस को यदि जेट में जलाया जाय और जेट की ज्वाला पर पोर्सिलेन की प्याली (ग) रक्खी जाय, तो इस प्याली पर आर्सेनिक का काला धब्बा (कलंक) लग जायगा। यदि परीक्षणीय पदार्थ में आर्सेनिक नहीं है, तो प्याली पर काला कलंक नहीं जमता, पर य. . पदार्थ में आर्सेनिक है, तो काला दर्पण सा अवश्य जमेगा।

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2$$

ये कलंक या धब्बे सोडियम हाइपोक्लोराइट या "विरंजक चूर्ण" में विलेय हैं (संभवतः सोडियम आर्सेनेट बनता है); टारटेरिक ऐसिड में यह नहीं घुलते। पीले अमोनियम सलफाइड में भी यह घुलते हैं, और विलयन को सुखाने पर आर्सीनियस सलफाइड का चटक पीला दाग़ बन जाता है। (SbH_3 से तुलना करो)।

आर्सीनियस ऑक्साइड, As_2O_3—साधारणतः आर्सेनिक ऑक्साइड का ही नाम संखिया या "आर्सेनिक" है। यह आर्सेनिक यौगिकों में सबसे अधिक प्रसिद्ध है। मिसपिकेल खनिज के जारण से यह मिलता है—

$$FeS_2 . FeAs_2 + 5O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 + As_2O_3$$

चक्करदार या भ्रामक निस्तापक का उल्लेख इस सम्बन्ध में पहले किया जा चुका है।

आर्सीनियस ऑक्साइड तीन रूपों में पाया जाता है—(१) **अमणिभ** (amorphous) या काँच का सा ऑक्साइड जिसका घनत्व ३·७३८ और द्रवणांक २००° है। (२) **अष्टफलकीय** (octahedral), या सामान्य ऑक्साइड जिसका घनत्व ३·६८६ है, और बिना गले ही जिसका ऊर्ध्वपात होता है। (३) **एकानताक्ष** (monoclinic), जिसका घनत्व ३·८५ है और जो खनिज **क्लौडेटाइट** (claudetite) में पाया जाता है।

अमणिभ ऑक्साइड नीरंग पारदर्शक है। यह ऑक्साइड की वाष्पों को क्वथनांक से थोड़ा नीचे ही तापक्रम पर **धीरे धीरे** ठंढा करने पर मिलता है। देखने में यह काँच सा स्वच्छ मालूम होता है पर जल की उपस्थिति में यह धुंधला पड़ जाता है और अष्टफलकीय साधारण ऑक्साइड हो जाता है। अमणिभ ऑक्साइड (१:१०८) अष्ट फलकीय ऑक्साइड (१:३५५) की अपेक्षा पानी में अधिक विलेय है, और यह ठीक ही है क्योंकि अष्टफलकीय से कम स्थायी है।

यदि अमणिभ ऑक्साइड के ३ भाग को गरम हलके हाइड्रो-क्लोरिक ऐसिड (१२ भाग ऐसिड, ४ भाग पानी) में घोला जाय, तो विलयन को उड़ाने पर उसमें से अष्टफलकीय मणिभ प्रकट होने लगते हैं। जिस समय ये मणिभ बनते हैं, तो प्रत्येक रवे के साथ थोड़ा सा प्रकाश बनता है।

अमणिभ ऑक्साइड = अष्टफलकीय ऑक्साइड + शक्ति (प्रकाश)

अष्टफलकीय ऑक्साइड मणिभीय चूर्ण है जिसका वर्त्तनांक ऊँचा होता है ऑक्साइड की वाष्पों को **वेग से** ठंढा करने पर यह मिलता है। यह सबसे स्थायी रूप है, ऊर्ध्वपातन १२५-°१५०° पर होता है; पर यदि दाब में गरम किया जाय तो यह गलाया भी जा सकता है।

एकानताक्ष ऑक्साइड कॉस्टिक सोडा में अमणिभ ऑक्साइड घोल कर उबलते हुए विलयन के मणिभीकरण करने पर मिलता है।

आर्सीनियस ऑक्साइड परिचित प्रबल विष है। इसमें न कोई स्वाद होता है और न गन्ध। ०·३-०·४ ग्राम खा लेने पर मृत्यु सम्भव है। आत्मघातक अधिकतर इसका उपयोग करते हैं, क्योंकि यह सुलभ और निःस्वाद है। पर इसका पता भी आसानी से लग जाता है, क्योंकि आर्सेनिक का परीक्षण बहुत आसान है। यदि कोई धोखे से आर्सेनिक खा

गया हो तो उसे किसी भी रूप में फेरिक हाइड्रॉक्साइड (कोलायडीय हो तो बहुत अच्छा) खाने को देना चाहिये। दोनों के योग से अविलेय फेरिक आर्सेनाइट बनता है, जो सापेक्षतः विष नहीं है।

आर्सेनिक ऑक्साइड बिना गले ही १०६° पर ऊर्ध्वपतित होता है। दाब के भीतर गरम करने पर गल जाता है। इसका कारण यह है कि साधारण वायुमंडल के दाब पर ऑक्साइड का द्रवणांक उसके क्वथनांक से अधिक है। पर यदि दाब वायुमंडल का अधिक कर दिया जाय, तो क्वथनांक इतना अधिक हो जाता है द्रवणांक इससे कम रह जाता है।

तीनों प्रकार के ऑक्साइडों की विलेयता पानी में अलग अलग है। अष्टफलकीय इनमें सबसे कम विलेय है। १५° पर १०० ग्राम पानी में १·६६ ग्राम और १००° पर ६ ग्राम अष्टफलकीय विलेय है।

रासायनिक गुण—आर्सीनियस ऑक्साइड ओज़ोन, हाइड्रोजन परौक्साइड, क्लोरीन, ब्रोमीन, आयोडीन, नाइट्रिक ऐसिड, अम्लराज, सोडियम हाइपोक्लोराइट आदि उपचायक पदार्थों द्वारा शीघ्र उपचित होकर आर्सेनिक ऑक्साइड बन जाता है।

$$As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HI^*$$

$$As_2O_3 + 2H_2O_2 = As_2O_5 + 2H_2O$$

$$As_2O_3 + 2NaOCl = As_2O_5 + 2NaCl$$

और

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$

क्षारों के योग से आर्सीनियस ऑक्साइड **आर्सेनाइट** बन जाता है। आर्सेनाइट क्षार के अनुपात के अनुसार कई प्रकार के होते हैं—

$$As_2O + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O$$

$$2As_2O_3 + 2KOH = K_2As_4O_7 + H_2O$$

$$2As_2O_3 + 6KOH = K_6As_4O_9 + 3H_2O$$

आर्सीनियस ऑक्साइड का अपचयन भी होता है। स्टैनस क्लोराइड विलयन के साथ यह आर्सेनिक का भूरा अवक्षेप देता है—

$$As_2O_3 + 6HCl + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2As + 3H_2O$$

---

* यह प्रतिक्रिया सोडियम बाइकार्बोनेट की उपस्थिति में पूरी तरह से होती है, अन्यथा उत्क्रमणीय है।

यदि ऑक्साइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और चमकते ताँबे के साथ उबाला जाय, तो ताँबे पर धूसर वर्ण के आर्सेनिक की तह जम जायगी (राइन्शपरीक्षण–Reinsch)

$$As_2O_3 + 6HCl + 6Cu = 2As + 6CuCl + 3H_2O$$

आर्सीनियस ऑक्साइड को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ उबालें तो आर्सेनिक त्रिक्लोराइड बनता है—

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

स्रवित पानी में आर्सीनियस ऑक्साइड उबाल कर घोला जाय और फिर छने ठंढे विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित किया जाय तो **कोलायडीय आर्सीनियस सलफाइड** बनता है। किसी भी ऐसिड की उपस्थिति में इसका स्कंधन हो जाता है, और आर्सीनियस सलफाइड का अवक्षेप आ जाता है।

आर्सीनियस ऑक्साइड का उपयोग काँच बनाने में, आतिशबाज़ी में और कीटाणुनाशक विषों के बनाने में किया जाता है।

आर्सीनियस ऐसिड, H_3AsO_3 —पानी में बने आर्सीनियस ऑक्साइड विलयन में थोड़ा सा अम्लीय गुण होता है—

$$As_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2As(OH)_3$$

पर यह ऐसिड हाइड्रोजन सलफाइड से भी निर्बल अम्ल है।

आर्सीनियस ऐसिड के लवणों को **आर्सेनाइट** कहते हैं। ये आर्सेनाइट ऑर्थो, मेटा और पायरो तीनों प्रकार के होते हैं—

ऑर्थो-ऑर्सीनियस ऐसिड, H_3AsO_3 —लवण जैसे K_3AsO_3, Ag_3AsO_3, $Pb_3(AsO_3)_2$ आदि।

मेटा-आर्सीनियस ऐसिड, $HAsO_2$—लवण जैसे $KAsO_2$, $Ba(AsO_2)_2$ आदि।

पायरो आर्सीनियस ऐसिड, $H_4As_2O_5$—लवण जैसे $Ca_2As_2O_5$.

ऑर्सीनियस ऑक्साइड को सोडियम बाइकार्बोनेट में घोलने पर कार्बन द्विऑक्साइड के बुदबुदे निकलते हैं। सोडियम आर्सेनाइट, $NaAsO_2$, बनता है। आर्सीनियस ऑक्साइड को कास्टिक सोडा में घोलने पर अम्लीय लवण NaH_2AsO_3 बनता है।

आर्सीनियस ऑक्साइड को पोटैसियस कार्बोनेट के विलयन में घोल कर उसमें कॉपर सलफेट का विलयन डालने से कॉपर आर्सेनाइट, $CuHAsO_3$, का अवक्षेप आता है—

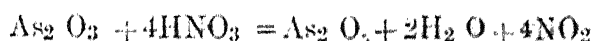
$$2KAsO_2 + 2CuSO_4 + 2H_2O = 2KHSO_4 + 2CuHAsO_3$$

यह सुन्दर हरा वर्णक (pigment) है जिसे 'शीले का हरा रंग" (Scheele's green) कहते हैं। यह भयंकर विष है, इसलिए अब इसका उपयोग नहीं होता।

सोडियम कार्बोनेट और ताम्र एसीटेट (वरडिग्रिस) को उचित अनुपात में मिलाने पर कॉपर एसिटो आर्सेनाइट, $Cu(CH_3COO)_2.3Cu(AsO_2)_2$, नामक सुन्दर हरा वर्णक तैयार होता है। दीवारों पर चिपकाये जाने वाले कीड़े-मार कागजों पर यह लगाया जाता है। इसे "श्वाइनफुर्टर का हरा रंग" (Schweinfurter green) कहते हैं।

आर्सेनिक द्विऑक्साइड, AsO_2 या As_2O_4—आर्सीनियस ऑक्साइड और आर्सेनिक पंचौक्साइड को तुल्य मात्रा में मिला कर ३५०° तक गरम करने पर यह बनता है। यह काँच के समान पदार्थ है।

आर्सेनिक पंचौक्साइड, As_2O_5—आर्सेनिक जलाये जाने पर त्रिऑक्साइड ही देता है, न कि पंचौक्साइड। इस बात में यह फॉसफोरस से भिन्न है।

आर्सीनियस ऑक्साइड को सान्द्र नाइट्रिक एसिड के साथ गरम करने पर पंचौक्साइड बनता है (शीले १७७५)—

$$As_2O_3 + 4HNO_3 = As_2O_5 + 2H_2O + 4NO_2$$

इसी प्रकार आर्सीनियस ऑक्साइड को पानी में छितरा कर उसमें क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर भी यह बनता है—

$$As_2O_3 + 2Cl_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HCl$$

विलयन के उड़ाने पर सफेद पंचौक्साइड का चूर्ण मिलता है। इस ऑक्साइड का स्वाद अम्लीय होता है। यह भी विषैला है, पर त्रिऑक्साइड से कम। यह पानी में अच्छी तरह विलेय है, और घुल कर आर्सेनिक एसिड मिलता है—

$$As_2O_5 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_4$$

इस ऐसिड के लवण **आर्सेनेट** कहलाते हैं।

सोडियम आर्सेनेट—यह सोडियम आर्सेनाइट को पोटैसियम नाइट्रेट के साथ गरम करके बनाया जाता है। आर्सेनिक ऐसिड के विलयन में सोडियम कार्बोनेट आधिक्य में डाल कर मणिभ जमाने पर पहले तो $Na_2HAsO_4 . 12H_2O$ के मिलते हैं। यह द्विसोडियम हाइड्रोजन आर्सेनेट साधारण सोडियम फॉसफेट के समान है। केलिको छपाई में इसका उपयोग होता है।

लेड आर्सेनेट, $PbHAsO_4$—इसका उपयोग फलों के वृक्षों के कीड़े मारने में किया जाता है। फल निकलने के पूर्व ही पेड़ों पर इसकी झींसी डालनी चाहिये।

आर्सेनिक ऐसिड उपचायक पदार्थ है। यह पोटैसियम आयोडाइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन से आयोडीन मुक्त करता है।

आर्सेनेट लवण फॉसफेट लवणों के समरूपी होते हैं। अमोनियम मॉलिबडेट और नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम किये जाने पर यह भी वसन्ती पीला अवक्षेप देते हैं—$(NH_4)_3AsO_4 . xMoO_3$. आर्सेनेटों के विलयन में अमोनिया, अमोनियम क्लोराइड और मेगनीशियम क्लोराइड डालने पर मेगनीशियम आर्सेनेट का अवक्षेप आता है, जो गरम किए जाने पर मेगनीशियम पायरो आर्सेनेट, $Mg_2As_2O_7$, बन जाता है (ठीक जैसे $Mg_2P_2O_7$ बनता था)—

$$Na_2HAsO_4 + MgCl_2 = MgH.AsO_4 + 2NaCl$$
$$2MgH.AsO_4 = Mg_2As_2O_7 + H_2O$$

इस विधि से आर्सेनेटों का परिमापन (estimation) किया जा सकता है।

आर्सेनेटों और फॉसफेटों का अन्तर इस प्रकार मालूम हो सकता है—आर्सेनेट के विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करो। आर्सेनेट अपचित होकर आर्सेनाइट बन जायगा। यह फिर हाइड्रोजन सलफाइड के संसर्ग से आर्सीनियस सलफाइड का पीला अवक्षेप देगा।

सिलवर नाइट्राइट के विलयन के साथ आर्सेनेट तो चोकलेट की तरह का भूरा अवक्षेप देते हैं जो सिलवर आर्सेनेट Ag_3AsO_4 का है (यह हलके नाइट्रिक ऐसिड और अमोनिया में विलेय है)।

सिलवर नाइट्रेट फॉसफेट के साथ पीला अवक्षेप देगा।

आर्सेनिक सलफाइड—आर्सेनिक के तीन सलफाइड ज्ञात हैं--

लाल मनःशिला या रिअलगर या आर्सेनिक द्विसलफाइड, As_2S_2

सुनहरी मनःशिला या ऑर्पिमेंट या आर्सेनिक त्रिसलफाइड, As_2S_3

आर्सेनिक पंचसलफाइड, $As_2 S_5$

आर्सेनिक द्विसलफाइड—As_2S_2—इसे लाल मनःशिला (मैंषिल) या रिअलगर कहते हैं। यह आर्सेनिक और गन्धक को साथ गला कर अथवा आर्सेनिक और आर्पिमेंट, As_2S_3, को साथ गला कर बनाया जाता है—

$$2As + 2S = As_2 S_2$$

$$2As_2 S_3 + 2As = 3As_2 S_2$$

यह द्विसलफाइड आर्सीनियस ऑक्साइड और गन्धक को गला कर भी बनाया जाता है, अथवा लोहमाक्षिक, FeS_2, आर्सेनिकीय माक्षिक, $FeAsS$, के साथ गला कर भी इसे बनाते हैं।

$$2As_2 O_3 + 7S = 2As_2 S_2 + 3SO_2$$

$$2FeAsS + 2FeS_2 = As_2 S_2 + 4FeS$$

यह कठोर और नारंगी-लाल रंग का होता है। हवा में यह शीघ्रता से जल सकता है और जलने पर आर्सीनियस ऑक्साइड बनता है—

$$2As_2 S_2 + 7O_2 = 2As_2 O_3 + 4SO_2$$

नाइट्रिक ऐसिड द्वारा यह आसानी से उपचित होता है पर अन्य अम्लों का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

इसका उपयोग आतशबाजी में नीली और सफेद रोशनी करने में होता है, और वर्णकों में भी यह काम आता है।

आर्सेनिक त्रिसलफाइड, As_2S_3 (ऑर्पिमेंट, सुनहरी मैंसिल)—आर्सीनियस ऑक्साइड या आर्सेनिक के लवण के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह अवक्षिप्त होता है—

$$As_2 O_3 + 3H_2 S = As_2 S_3 + 3H_2 O$$

(कोलायडीय)

$$2AsCl_2 + 3H_2 S = As_2 S_3 + 6HCl$$

आर्सीनियस ऑक्साइड और गन्धक के मिश्रण का ऊर्ध्वपात करने पर भी यह मिलता है—

$$2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$$

इसमें सुन्दर सुनहरी पीला रंग होता है। गरम करके इसका ऊर्ध्वपतन किया जा सकता है। हवा की उपस्थिति में यदि गरम किया जाय तो आर्सीनियस ऑक्साइड बनेगा—

$$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$$

यह पानी में और सांद्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में अविलेय है, पर कास्टिक सोडा में या अमोनियम सलफाइड के विलयन में घुल जाता है—

$$3(NH_4)_2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_3$$

अमोनियम थायोआर्सेनाइट

$$As_2S_3 + 4NaOH = Na_2HAsO_3 + Na_2HAsS_3 + H_2O$$

कास्टिक सोडा की प्रतिक्रिया में सोडियम हाइड्रोजन आर्सेनाइट, और सोडियम हाइड्रोजन थायोआर्सेनाइट दोनों बनते हैं। पर अमोनियम सलफाइड की प्रतिक्रिया में केवल अमोनियम थायोआर्सेनाइट बनता है। (आर्सेनाइट के ऑक्सीजन के स्थान में गन्धक परमाणु रखने से थायो-आर्सेनाइट बनता है)।

$ध_3AsO_3$	$ध_3AsS_3$
धातु-आर्सेनाइट	धातु-थायोआर्सेनाइट

यदि पीले अमोनियम सलफाइड, $(NH_4)_2S_x$, का उपयोग किया जाय जिसमें अधिक गन्धक होता है, तो थायो आर्सेनाइट से थायो आर्सेनेट बन जायगा—

$$ध_3AsS_3 + S = ध_3AsS_4$$

$$3(NH_4)_2S + 2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_4$$

द्वितीय समूह के परीक्षण में प्रयोग-रसायन में इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग किया जाता है।

ऊपर जिन थायोआर्सेनाइटों का उल्लेख किया गया है, वे ऑर्थो जाति के हैं। मेटा-थायोआर्सेनाइट और पायरो-थायोआर्सेनाइट भी पाये जाते हैं—

$$K_2S + As_2S_3 = 2KAsS_2$$
पोटैसियम मेटा-थायोआर्सेनाइट

$$2K_2S + As_2S_3 = K_4As_2S_5$$
पोटैसियम पायरो-थायो आर्सेनाइट

पर इनकी कोई विशेषता नहीं है।

आर्सेनिक पंचसलफाइड, As_2S_5—यदि आर्सेनिक ऐसिड के विलयन में दुगुना आयतन सांद्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का मिलाया जाय और फिर हाइड्रोजन सलफाइड गैस तीव्रता से प्रवाहित की जाय, तो आर्सेनिक पंचसलफाइड का अवक्षेप आता है—

$$2H_3AsO_4 \rightleftharpoons As_2O_5 + 3H_2O$$
$$As_2O_5 + 5H_2S = As_2S_5 + 5H_2O$$

यदि यह प्रतिक्रिया धीरे धीरे की जायगी तो त्रिसलफाइड भी बनेगा—

$$As_2S_5 = As_2S_3 + 2S$$

पंचसलफाइड चटक पीले रंग का है। यह अमोनियम सलफाइड के विलयन में घुल कर थायोआर्सेनेट देता है—

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4$$

और कास्टिक सोडा में घुल कर आर्सेनेट और थायोआर्सेनेट का मिश्रण देता है।

$$As_2S_5 + 6NaOH = Na_2HAsO_4 + Na_2HAsS_4 + 2H_2O + Na_2S$$

आर्सेनिक पंचसलफाइड गरम करने पर त्रिसलफाइड देता है—

$$As_2S_5 = As_2S_3 + 2S$$

आर्सेनिक त्रिफ्लोराइड, AsF_3—सीसे के भभके में आर्सीनियस ऑक्साइड, फ्लोरस्पार और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण को गरम करने पर यह बनता है—

$$\left.\begin{array}{l} K_2F_2 + H_2SO_4 = 2HF + K_2SO_4 \\ As_2O_3 + 6HF = 2AsF_3 + 3H_2O \end{array}\right\}$$

यह नीरंग धूम्रवान द्रव है। द्रवणांक −८·५°, क्वथनांक ६०·४° और घनत्व २·६६।

आर्सेनिक पंचफ्लोराइड, AsF_5—आर्सेनिक त्रिफ्लोराइड, एण्टीमनी

पंचफ्लोराइड और ब्रोमीन को साथ साथ ५५° पर गरम करने पर आर्सेनिक पंच फ्लोराइड बनता है—

$$AsF_3 + 2SbF_5 + Br_2 = AsF_4 + 2SbBrF_4$$

यह नीरंग गैस है जिसका क्वथनांक –५३° और द्रवणांक–८०° है।

यह पंच-फ्लोराइड पोटैसियम फ्लोराइड के साथ द्विगुण लवण भी बनाता है—$K_4\,As\,F_7.\,H_2O$

आर्सेनिक त्रिक्लोराइड, $AsCl_3$—आर्सेनिक क्लोरीन गैस में स्वतः जल उठता है, और आर्सेनिक त्रिक्लोराइड बनता है। यह बहुधा आर्सीनियस ऑक्साइड, नमक और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण को भभके में गरम करके बनाया जाता है। जो नीरंग गैस उठती है उसे ठंढे पात्र में द्रवीभूत किया जाता है।

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

आर्सेनिक त्रिक्लोराइड नीरंग तेल का सा द्रव है जिसका क्वथनांक १३०.२° और द्रवणांक–१३° है, और घनत्व २.२। यह हवा में धुआँ देता है। जल के योग से यह उदविच्छेदित हो जाता है, पहले हाइड्रौक्सि-क्लोराइड बनता है और फिर आर्सीनियस ऐसिड—

$$AsCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons As(OH)_2Cl + 2HCl$$

$$As(OH)_2Cl + H_2O \rightleftharpoons As(OH)_3 + HCl$$

आर्सेनिक ऑक्सिक्लोराइड, $AsOCl$—यदि आर्सेनिक त्रिऑक्साइड और आर्सेनिक त्रिक्लोराइड को साथ साथ उबाला जाय तो यह प्राप्त होता है—

$$As_2O_3 + AsCl_3 = 3AsOCl$$

यह नीरंग धूमवान द्रव है। गरम करने पर यह त्रिक्लोराइड और As_3O_4Cl यौगिक देता है।

$$4AsOCl = AsCl_3 + As_3O_4Cl$$

पानी के योग से यह $AsCl(OH)_2$ देता है—

$$AsOCl + H_2O = As(OH)_2Cl$$

आर्सेनिक पंचक्लोराइड, $AsCl_5$—यह–४०° पर त्रिक्लोराइड और क्लोरीन के योग से बनता है—

$$AsCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons AsCl_5$$

पर–२५° के ऊपर यह फिर त्रिक्लोराइड और क्लोरीन में विभाजित हो जाता है। बहुत संभव है कि यह कोई स्वतंत्र यौगिक न हो। केवल त्रिक्लोराइड में क्लोरीन का विलयन मात्र हो।

आर्सेनिक त्रिब्रोमाइड, $AsBr_3$—ब्रोमीन को कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर आर्सेनिक के साथ गरम करने पर यह बनता है। यह नीरंग मणिभीय पदार्थ है जिसका द्रवणांक–३१° और क्वथनांक २२१° है। यह त्रिक्लोराइड की अपेक्षा कम उदविच्छेदित होता है।

आर्सेनिक त्रिआयोडाइड, AsI_3—आयोडीन को कार्बन द्विसलफाइड में घोला जाय और फिर आर्सेनिक के साथ गरम किया जाय तो त्रिआयोडाइड के लाल षट्कोणीय मणिभ मिलते हैं जिनका द्रवणांक १४६° है।

यदि आर्सीनियस ऑक्साइड को गरम हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय, और फिर विलयन को पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में मिलाया जाय, तब भी त्रिआयोडाइड बनता है।

यह क्लोराइड और ब्रोमाइड दोनों से कम उदविच्छेदित होता है।

आर्सेनिक द्विआयोडाइड, AsI_2—आर्सेनिक और आयोडीन को बन्द नली में २६०° तक गरम करने पर बनता है। यह कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है। जल के योग से AsI_3 और आर्सेनिक देता है।

आर्सेनिक पंचआयोडाइड, AsI—आर्सेनिक त्रिआयोडाइड और आयोडीन को १५०° तक गरम करने पर यह बनता है।

आर्सेनिक एकआयोडाइड, AsI—आयोडीन के एलकोहलीय विलयन को आर्सीन से संतृत करने पर यह भूरे चूर्ण के रूप में प्राप्त होता है।

कार्बनिक रसायन में आर्सेनिक के अनेक यौगिक हैं। $As_2(CH_3)_4$ को केकोडील कहते हैं। यह N_2H_4 या P_2H_4 की जाति का है।

एण्टीमनी, स्टिबियम Sb

[Antimony or Stibium]

पुराने लोग भी एण्टीमनी से परिचित थे पर बहुधा सीसे से धोखा खा जाते थे। एण्टीमनी सलफाइड भारतवर्ष में आँख के अंजन के काम में आता था। इस सलफाइड को यूनान और अरब में स्टिम्मी कहते थे और लेटिन में स्टिबियम। इसका नाम एण्टीमनी क्यों पड़ा यह कहना

कठिन है। कुछ लोगों का कहना है कि एण्टी = विरोधी; मॉन = मॉङ्क या साधु, अर्थात् इस विष का प्रयोग साधुओं की हत्या के लिए किया जाता था, इसलिए यह नाम दिया गया। संभव है कि यह व्युत्पत्ति गलत हो। ग्रीक शब्द एन्थोस से एंटिमोबोस शब्द भी बन सकता है जिसका अर्थ पुष्प या रज है अर्थात् महीन चूर्ण (जैसे गन्धक पुष्प)।

पंजाब प्रांतस्थ लाहौल के शीग्री ग्लेशियर के निकट १३५०० फुट की ऊँचाई पर **स्टिबनाइट** पत्थर बहुत पाये जाते हैं। इतनी ऊँचाई पर होने के कारण सन् १६०८ से वहाँ की खोदाई बिलकुल बन्द हो गयी है। बर्मा की दक्षिणी शान रियासत में भी स्टिबनाइट पाया जाता है और उत्तरी शान के ऐम्हर्स्ट जिले में भी। सन् १६३० से यहाँ भी काम बन्द है। बर्मा के नामटू में सीसे के जो कारखाने हैं उनमें भी **एण्टिमनिक सीसा** गौण पदार्थ के रूप में मिलता है, पर यह भी काम लगभग बन्द सा है। सन् १६३१ में जो उपज १५०५ टन की थी, सन् १६३२ में ६४२ टन रह गयी, और यह संख्या अब तो शून्य हो गई है। एंटीमनिक सीसे में ७२% सीसे, २४% एंटीमनी का खनिज होता है, और प्रति टन पीछे इसमें से ४ औन्स चाँदी निकलती है।

मैसूर के चीतलद्रुग प्रांत में भी थोड़ा सा स्टिबनाइट पाया जाता है।

एण्टीमनी मुक्त अवस्था में संभवतः नहीं पाया जाता। इसका मुख्य अयस्क या खनिज **स्टिबनाइट** (stibnite) है जो एंटिमनी सलफाइड $Sb_2 S_3$ है। इसे **एंटीमनाइट** (antimonite) भी कहते हैं। इसके कुछ ऑक्साइड खनिज भी मिलते हैं जैसे **सेनरमनाइट** Sb_2O_3 (घनीय मणिभ); **वेलेण्टिनाइट,** (Valentinite) $Sb_2 O_3$ (ऑर्थोराम्भिक)। कुछ अन्य धातुओं के सलफ-एण्टीमोनाइट भी पाये जाते हैं जैसे **स्टीफेनाइट,** (stephanite) $5Ag_2S, Sb_2S_3$, या टेट्राहैड्राइट; (tetrahedrite), $4Cu_2S, Sb_2S_3$.

धातुकर्म—एण्टीमनी सलफाइड से धातु बड़ी आसानी से निकाली जा सकती है। बर्थेलो (Berthelot) को ईसा से ३००० वर्ष पूर्व का चेलडिया का घड़ा मिला जो शुद्ध एण्टीमनी धातु का बना हुआ था।

(१) यदि अयस्क अच्छी जाति का हो, तो धातुकर्म की प्रतिक्रिया के दो ही अंग हैं—(१) अयस्क शोधन, और (२) शोधित अयस्क को लोहे के छीजन द्वारा तपाना।

हाथ से चुने हुये अयस्क के टुकड़े लेते हैं और इन्हें छेददार पेंदे की मूषा में रख कर गरम करते हैं। तपने पर अयस्क का जो भाग द्रव हो जाता है, वह पेंदों के छेदों में होकर बाहर आ जाता है। इस मूषा के बाहर एक ग्राहक पात्र रक्खा होता है (अथवा छेददार मूषा दूसरी एक मूषा के भीतर रक्खी होती है) जिसमें पिघला अयस्क इकट्ठा होता है। इस प्रकार बिना गला हुआ अंश जो क्वार्ट्ज़ या सिलिकेटों का होता है, गले हुए एण्टीमनी अयस्क से पृथक् कर लिया जाता है। यह तो अयस्क का शोधन हुआ।

अब इस शोधित अयस्क में लोहे का छीजन मिला कर फिर गलाते हैं। निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$$

इस प्रकार जो धातु मिलती है, उसका फिर शोधन इसी प्रतिक्रिया को दोहरा कर किया जा सकता है।

(२) आधुनिक विधि में क्षेपक भट्टी में ३५०° तापक्रम पर अयस्क का जारण करते हैं। इस प्रकार सलफाइड से ऑक्साइड, Sb_2O_4, बनता है—

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

ऊँचे तापक्रम पर Sb_2O_3 या Sb_4O_6 बनता है, जिसका ऊर्ध्वपातन होता है।

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = Sb_4O_6 + 6SO_2$$

इस एण्टीमनी ऑक्साइड को सोडियम कार्बोनेट और कोयले के साथ मिला कर गरम करते हैं। रक्तताप पर निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$Sb_4O_6 + 6C = 4Sb + 6CO$$

इस प्रकार जो रेग्यूलस या अशुद्ध धातु मिलती है उसमें थोड़ा सा सोडा और शोरा मिला कर फिर गरम करते हैं। ठंडे होने पर तारिकाओं की आकृति के सुन्दर मणिभ मिलते हैं।

शुद्ध एण्टीमनी—एण्टीमनी त्रिक्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर क्लोरीन् प्रवाहित करने पर क्लोरएण्टीमनिक ऐसिड बनता है—

$$SbCl_3 + Cl_2 + HCl = HSbCl_6$$

इसके उदविच्छेदन से एण्टीमनी पंचौक्साइड मिलेगा—

$$2HSbCl_6 + 5H_2O = Sb_2O_5 + 12HCl$$

इस एण्टीमनी पंचौक्साइड को पोटैसियम सायनाइड के साथ गलाने पर शुद्ध एण्टीमनी मिलता है।

$$Sb_2O_5 + 2KCN = 2Sb + K_2O + 2CO_2 + N_2$$

धातु के गुण—यह धूसर वर्ण की धातु है जिसमें काफी चमक होती है। यदि शुद्ध हो तो तारिकाओं के से इसके सुन्दर मणिभ बनते हैं। यह बड़ी भंगुर धातु है। इसका घनत्व ६·८ है। १५७२° और १६४०° पर इसकी वाष्पों का घनत्व इस प्रकार का है कि इस आधार पर इसका अणुभार क्रमशः ३१० और २८४ ठहरता है। अतः इसका सूत्र Sb_3 और Sb_2 के बीच का है। संभवतः $Sb_4 \rightleftharpoons 2Sb$, सीसे में इसके विलयन का द्रवणांक देख कर सूत्र Sb_2 मालूम होता है, पर कैडमियम के विलयन में द्रवणांक का अवनमन देखने पर सूत्र Sb ठहरता है।

एण्टीमनी क्लोराइड के विलयन में जस्ता या लोहे का चूर्ण और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड छोड़ा जाय तो अपचयन द्वारा जो एण्टीमनी धातु बनती है, महीन काले चूर्ण ऐसी होती है।

एण्टीमनी धातु ढलायी के काम की बड़ी अच्छी है क्योंकि ठोस होने पर यह फैलती है, इस प्रकार साँचे में ठीक बैठ जाती है। छापेखाने के टाइपों में एण्टीमनी और सीसे का मिश्रण काम में लाया जाता है। एण्टीमनी ताप और बिजली का अच्छा चालक नहीं है।

एण्टीमनी की रूपान्तरता—एंटीमनी के कई अस्थायी रूपान्तर पाये जाते हैं—

(१) **एलफा-एण्टीमनी या पीला एण्टीमनी**—यह द्रव स्टिबीन, SbH_3, और ओज़ोन मिश्रित ऑक्सीजन की प्रतिक्रिया से -९०° पर बनता है—

$$2SbH_3 + 3O = 3H_2O + 2Sb$$

यह अमणिभ है, और कार्बन द्विसलफाइड में थोड़ा सा ही विलेय है। यह बड़ा अस्थायी है। -९०° के ऊपर तापक्रम पर शीघ्र अमणिभ काले एण्टीमनी में परिणत हो जाता है।

(२) **काला एंटीमनी**—यह द्रव स्टिबीन और ऑक्सीजन के योग से -४०° पर बनता है। यह अमणिभ काले रंग का चूर्ण है। इसका घनत्व ५·३ है।

यह पीले एण्टीमनी से भी बनता है जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है। काला एण्टीमनी हवा में स्वतः उपचित हो जाता है। गरम किये जाने पर यह राम्भ-फलकीय साधारण बीटा-एण्टीमनी देता है। प्रतिक्रिया में ताप विसर्जित होता है।

(३) साधारण **मणिभीय बीटा एण्टीमनी**—यह मामूली एण्टीमनी है जिसका उल्लेख विस्तार से किया जा चुका है।

(४) **विस्फोटी अमणिभ एण्टीमनी**—इसे १८५८ में गोर (Gore) ने बनाया था। एण्टीमनी त्रिक्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर विलयन का धीरे धीरे विद्युत् विच्छेदन किया। इस काम के लिये कैथोड तो प्लैटिनम का और ऐनोड एण्टीमनी का लिया। कैथोड पर जो एण्टीमनी जमा हुआ वह देखने में पालिश किये हुये ग्रेफाइट का सा था। इसका घनत्व ५.७८ था। खुरचने पर इसमें हलका सा विस्फोट होता, और यह महीन चूर्ण बन जाता। इसमें से $SbCl_3$ का धुआँ भी निकलता। यह एण्टीमनी २००° पर उग्रता से विस्फुटित होता था। इसे पानी के भीतर सुरक्षित रक्खा जा सकता है, पर पानी को ७५° तक गरम करने पर इसका विस्फोट होता है। ऐसी धारणा है कि यह एण्टीमनी काले एण्टीमनी में एण्टीमनी क्लोराइड का ठोस विलयन है।

रासायनिक गुण—एण्टीमनी रक्तताप पर हवा में जलता है, और त्रिऑक्साइड का सफेद धूम निकलता है—

$$4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3$$

यह हैलोजनों से आसानी से संयुक्त होकर हैलाइड देता है। क्लोरीन में तो यह स्वतः जल उठता है—

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3$$

हलके नाइट्रिक ऐसिड की तो इस पर प्रतिक्रिया होती है, पर अन्य हलके ऐसिडों का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर क्लोराइड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ सलफेट बनता है—

$$2Sb + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2$$

विद्युत सारणी में एण्टीमनी, बिसमथ और हाइड्रोजन के बीच में स्थित

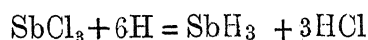
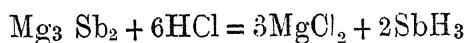
है। अतः यह अधिकांश सभी धातुओं के संपर्क से विलयन में से पृथक् किया जा सकता है।

एण्टीमनी से बने मिश्रधातु—एण्टीमनी अनेक मिश्रधातुओं में पाया जाता है। १५ भाग एण्टीमनी और ८५ भाग सीसा मिला कर **दृढ़ सीसा** (hard lead) तैयार करते हैं, जिनकी डाटें सलफ्यूरिक ऐसिड के लिये काम आती हैं। छापेखाने के साधारण **टाइपों** में ६० भाग सीसा, ३० भाग एण्टीमनी और १० भाग वंग होता है। **लिनोटाइप** की धातु में ८३·५ भाग सीसा, १३·५ भाग एण्टीमनी और ३ भाग वंग होता है। **मोनोटाइप** की धातु में ८० : १५ : ५ के अनुपात में ये तीनों धातुयें क्रमशः होती हैं। **प्यूटर** (Pewter) मिश्रधातु में ७·१ भाग एण्टीमनी, ८६·३ भाग वंग, १·८ भाग ताँबा और १·८ भाग बिसमथ होता है।

एंटीमनी हाइड्राइड या स्टिबीन, SbH_3—एंटीमनी के किसी भी लवण में यदि जस्ता और हलका सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ा जाय तो हाइड्रोजन और स्टिबीन का मिश्रण बनता है।

$$SbCl_3 + 6H = SbH_3 + 3HCl$$

सन् १९०१ में स्टॉक (Stock) ने मेगनीशियम-एंटिमोनाइट, $Mg_3 Sb_2$, पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से भी शुद्ध स्टिबीन बनाया था—

$$Mg_3 Sb_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2SbH_3$$

पहले प्रतिक्रिया द्वारा बनी गैस को पानी से धोया, और कैलसियम क्लोराइड द्वारा सुखा कर द्रव हवा में ठंढा किया गया। इस प्रकार सफेद ठोस स्टिबीन बना जिसका द्रवणांक −८८° है। पिघलने पर नीरंग द्रव बनता है जिसका क्वथनांक −१७° है। पारे के ऊपर इस गैस को इकट्ठा कर सकते हैं। शुष्क अवस्था में यह काफी स्थाई है।

स्टिबीन गैस में तीव्र दुर्गन्ध होती है। यह विषैला है। ऑक्सीजन या हवा के योग से इससे पानी और एंटीमनी बनता है—

$$4SbH_3 + 3O_2 = 4Sb + 6H_2O$$

यह साधारण हवा के तापक्रम पर ही (यदि हवा में नमी हो) विभक्त हो जाता है। गरम करने पर यह विस्फोट देता है—

$$2SbH_3 = 2Sb + 3H_2$$

स्टिबीन में प्रबल अपचायक गुण हैं। सिलवर नाइट्रेट के योग से यह सिलवर एंटिमनाइड, Ag_3Sb, देता है*, न कि चाँदी जैसा कि आर्सीन करता है। इस बात में आर्सीन और स्टिबीन में अन्तर है।

जेट में से स्टिबीन जलाने पर श्वेत प्रकाश वाली ज्वाला उठती है। यदि चीनी मिट्टी की ठंढी प्याली ज्वाला के ऊपर रक्खी जाय तो काला कलंक या धब्बा मिलता है (जैसा आर्सीन में)।

यदि खिंची हुई नली के किसी स्थान पर स्टिबीन जलाई जाय तो तप्त स्थल के आगे पीछे दोनों ओर काला धब्बा बनता है। आर्सीन में धब्बा आगे की ओर बनता है। इस बात में भी दोनों में अन्तर है।

आर्सीन और स्टिबीन के धब्बों की पहचान निम्न तीन विधियों में से किसी प्रकार की जा सकती है—

(१) धब्बे को "विरंजक चूर्ण" के विलयन से तर करो। यदि धब्बा धुल जाय तो आर्सीन का है, यदि न धुले तो स्टिबीन का—

$$5Ca(OCl)_2 + 6H_2O + As_4 = 5CaCl_2 + 4H_3AsO_4$$

(२) धब्बे को टारटेरिक ऐसिड के सान्द्र विलयन से तर करो। यदि धब्बा धुल जाय तो स्टिबीन का है, और यदि न धुले तो आर्सीन का। एंटीमनी घुल कर एंटीमोनिल टारट्रेट, $C_4H_4O_6(SbO)_2$, बनाता है।

$$\begin{array}{l} CH(OH)-COO(SbO) \\ | \\ CH(OH)-COO(SbO) \end{array}$$

(३) धब्बे को पीले अमोनियम सलफाइड के साथ तर करो, और विलयन को सुखाओ। यदि पीला धब्बा शेष रहे तो आर्सीन का है, और यदि नारंगी धब्बा मिले तो स्टिबीन का। प्रतिक्रिया में As_2S_3 और Sb_2S_3 बनते हैं।

पंचम समूह के तत्वों के हाइड्राइड की तुलना—इन अध्यायों में हमने अमोनिया, NH_3, फॉस्फीन, PH_3, आर्सीन, AsH_3, और स्टिबीन SbH_3 का उल्लेख किया। नीचे की सारणी को देखने से इनका तुलनात्मक अध्ययन हो सकता है—

---

* Ag_3Sb शीघ्र विभक्त होकर चाँदी, एंटीमनस ऐसिड और थोड़ा सा एंटीमनी देता है।

अमोनिया, NH_3	फॉसफीन, PH_3	आर्सीन, AsH_3	स्टिबीन, SbH_3
१. अमोनियम लवण+क्षार २. नाइट्राइड+पानी	१. $P+KOH+H_2O$ २. फॉसफाइड+पानी	१. As_2O_3 + नवजात H_2 २. यशद आर्सेनाइड + अम्ल	१. त्रिक्लोराइड + नवजात H_2 २. Mg_3Sb_2 + अम्ल
नीरंग गैस	नीरंग गैस	नीरंग गैस	नीरंग गैस
अमोनिया की निजी	सड़ी मछली की सी	दुर्गन्ध	तीक्ष्ण अग्राह्य गंध
नहीं	विषैली	बहुत विषैली	विषैली
नहीं जलती (गरम प्लेटिनम पृष्ठ पर जल कर NO देती है)	चटक श्वेत ज्वाला से जलकर P_2O_5 देता है	हलकी नीली ज्वाला से जल कर As_2O_3 देता है	धूसर ज्वाला से जल कर Sb_2O_3 देता है।
जलने पर कलक नहीं पड़ता	ठंढे पृष्ठ पर सफेद P_2O_5 का कलंक जो पानी में विलेय है।	नली में तप्त भाग के आगे की ओर काला कलंक। चीनी की ठंढी प्याली का कलंक विरंजक चूर्ण में विलेय और टारटेरिक ऐसिड में अविलेय। पीले अमोनियम सलफाइड के साथ पीला कलंक	तप्त भाग के दोनों ओर काला कलंक। चीनी की ठंढी प्याली का कलंक विरंजक चूर्ण में अविलेय, टारटेरिक ऐसिड में विलेय। पीले अमोनियम सलफाइड के साथ नारंगी रंग का कलंक
−३३.२°	−८५°	−५६°	−१७°
−७७.०५°	−१३३.५°	−११९°	−८८°
१३००°	४४०°	२३०°	१५०°
पानी में बहुत विलेय। विलयन क्षारीय	पानी में कम विलेय। शिथिल विलयन	नहीं घुलता	नहीं घुलता
अमोनियम यौगिक स्थायी	फॉसफोनियम यौगिक कम स्थायी।	इस प्रकार के यौगिक नहीं होते	यौगिक नहीं होते
विलेय संकीर्ण यौगिक $Ag(NH_3)_2NO_3$	सिलवर फॉसफाइड	चाँदी बनती है	Ag_3Sb का अवक्षेप पहले आता है। बाद को चाँदी बनती है

एण्टीमनी ऑक्साइड—एण्टीमनी साधारणतया दो श्रेणियों के लवण देता है—एण्टीमनस जिसमें संयोज्यता ३ होती है, और एण्टीमनिक जिसमें संयोज्यता ५ होती हैं। परन्तु इसके तीन ऑक्साइड ज्ञात हैं—

एण्टीमनी त्रिऑक्साइड, Sb_2O_3 (या Sb_4O_6).
एण्टीमनी चतुःऑक्साइड, Sb_2O_4 (या SbO_2)
एण्टीमनी पंचौक्साइड, Sb_2O_5.

एण्टीमनी त्रिऑक्साइड, Sb_2O_3 —प्राकृतिक खनिज सेनरमनाइट एण्टीमनी त्रिऑक्साइड है, और वेलेंटिनाइट भी। पहले के मणिभ घनाकृतिक होते हैं और दूसरे के राम्भफलकीय। रक्त तप्त एण्टीमनी पर पानी की भाप प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$2Sb + 3H_2O = Sb_2O_3 + 3H_2$$

एण्टीमनी त्रिक्लोराइड का विलयन पानी के संसर्ग से पहले तो ऑक्सि-क्लोराइड, $SbOCl$, का अवक्षेप देता है। इस अवक्षेप को पानी से इतना धोया जाय कि धोवन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड न निकले तो शेष जो पदार्थ बचता है, वह एण्टीमनी ऑक्साइड है—

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$
$$2SbOCl + H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 2HCl$$

एण्टीमनी ऑक्सिक्लोराइड को सोडियम कार्बोनेट के साथ प्रतिकृत करके भी एण्टीमनी त्रिऑक्साइड बना सकते हैं—

$$2SbOCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + Sb_2O_3 + 2NaCl$$

एण्टीमनी त्रिऑक्साइड सफेद ठोस पदार्थ है। गरम करने पर यह पीला पड़ जाता है (संभवतः राम्भफलकीय जाति का हो जाने के कारण)। ठंडे होने पर हलका गुलाबी मिश्रित रंग हो जाता है। यह ६५६° पर गलता है, और १५६° पर वाष्पीभूत होता है। इस समय इसके वाष्पघनत्व के आधार पर इसका अणु Sb_4O_6 प्रतीत होता है।

हवा में गरम करने पर यह चतुःऑक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$2Sb_2O_3 + O_2 = 2Sb_2O_4$$

एंटीमनी त्रिऑक्साइड पानी में कम घुलता है, पर क्षारों के विलयनों में अच्छी तरह। क्षारों के योग से जो लवण बनते हैं, उन्हें **एंटिमनाइट** कहते हैं। ये बहुधा काल्पनिक मेटाएंटीमनस ऐसिड, $HSbO_2$, के लवण हैं।

$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$$

सोडियम लवण पानी में कम ही घुलता है, और इसके सुन्दर चमकते मणिभ, $NaSbO_2 . 3H_2O$, मिलते हैं। त्रिऑक्साइड और पोटाश के योग से बना **पोटैसियम एंटिमनाइट**, $K_2O . 3Sb_2O_3$, पानी में आसानी से घुल जाता है।

यदि टारटार एमेटिक (पोटैसियम एंटीमनिल टारट्रेट) में हलका नाइट्रिक या हलका सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ा जाय तो जो अम्ल अवक्षिप्त होता है, उसका संगठन **ऑर्थोएण्टीमनस ऐसिड**, H_3SbO_3, का है।

$$2 \begin{array}{l} CH(OH)COOK \\ | \\ CH(OH)COO(SbO) \end{array} + 2HNO_3 + 4H_2O = 2H_3SbO_3 + 2KNO_3 + 2 \begin{array}{l} CHOHCOOH \\ | \\ CHOHCOOH \end{array}$$

एंटीमनी त्रिसलफाइड को कास्टिक सोडा में घोल कर विलयन में तब तक ताम्र सलफेट डालते जाते हैं पर जब तक कि सफेद अवक्षेप न आने लगे (आरंभ में पीला अवक्षेप आता है) और फिर ऐसीटिक ऐसिड छोड़ने पर **पायरो-एण्टीमनस ऐसिड** का श्वेत अवक्षेप आता है। यह $H_4Sb_2O_5$ है।

पायरो और ऑर्थो ऐसिड दोनों ही गरम करने पर एंटीमनी त्रिऑक्साइड देते हैं—

$$2H_3SbO_3 = 3H_2O + Sb_2O_3$$

$$H_4Sb_2O_5 = 2H_2O + Sb_2O_3$$

एण्टीमनी चतुःऑक्साइड, Sb_2O_4—एंटीमनी या एंटीमनी त्रि-ऑक्साइड को हवा में ४००°–७७५° तक गरम करने पर यह बनता है—

$$2Sb_2O_3 + O_2 = 2Sb_2O_4$$

$$2Sb + 2O_2 = Sb_2O_4$$

स्टिबनाइट का जारण करने पर भी अशुद्ध चतुःऑक्साइड बनता है—

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

यदि प्रतिक्रिया अपूर्ण रह जाय, तो जो गला हुआ द्रव्य मिलता है उसे एंटीमनी का काँच कहते हैं। यह साधारण काँच और चीनी मिट्टी के पात्रों में पीला रंग देने के काम आता है (यह स्टिबनाइट और चतुःऑक्साइड का मिश्रण है)।

एण्टीमनी पंचौक्साइड को गरम करने पर भी चतुःऑक्साइड बनता है।

$$2Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4 \text{ (परम अविलेय)} + O_2$$

चतुःऑक्साइड सफेद ठोस पदार्थ है जो रक्तताप पर भी वाष्पीभूत नहीं होता। यह गुणों में अम्लीय है। क्षारों के साथ गलाये जाने पर इसके जो लवण बनते हैं, वे हाइपोएण्टीमनियेट कहलाते हैं—

$$Sb_2O_4 + 4NaOH = Na_4Sb_2O_6 + 2H_2O$$

प्रयोग रसायन में सोडियम कार्बोनेट और गन्धक के साथ गला कर इसका परीक्षण करते हैं।

$$6Sb_2O_4 + 6Na_2CO_3 + 23S = 4Na_3SbS_4 + 7SO_2 + 6SO_2$$

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$$

एण्टीमनी पंचौक्साइड, Sb_2O_5—एण्टीमनी को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के साथ बार बार सुखाने पर यह पदार्थ मिलता है—

$$2Sb + 10HNO_3 = Sb_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O$$

एण्टीमनी पंचक्लोराइड पर पानी के अति आधिक्य की प्रतिक्रिया से भी यह बनता है—

$$2SbCl_5 + 5H_2O = Sb_2O_5 + 10HCl$$

यह पीला चूर्ण है। रक्त ताप पर यह विभक्त होकर चतुःऑक्साइड देता है। यह पानी में थोड़ा सा ही घुलता है,—विलयन अम्लीय होता है।

एंटीमनियेट (या एंटीमनेट)—पंचक्लोराइड को गरम पानी द्वारा अवक्षिप्त किया जाता है, अथवा एंटीमनी त्रिक्लोराइड को नाइट्रिक ऐसिड से प्रतिकृत करते हैं, तो जो पदार्थ शेष रहता है उसे धोने और १००° तक गरम करने पर पायरोएंटीमनिक ऐसिड, $H_4Sb_2O_7$, बनता है। इसके लवणों को पायरोएंटीमनियेट कहते हैं।

इसी ऐसिड को यदि २००° तक गरम किया जाय तो मेटाएंटिमनिक ऐसिड, $HSbO_3$ बनता है जिसके लवण मेटाएंटिमनियेट कहलाते हैं।

पोटैसियम एंटिमनियेट को हलके नाइट्रिक ऐसिड द्वारा अवक्षिप्त करने पर संभवतः आर्थो एंटीमनियेट, H_3SbO_4, बनता है। इसे डेसिकेटर (शोषित्र) में सलफ्यूरिक ऐसिड पर सुखाते हैं।

एंटिमनी के चूरे को पोटैसियम नाइट्रेट के साथ गलाने पर **पोटैसियम मेटाएंटिमनियेट,** $KSbO_3$, बनता है जो ठंढे पानी में कम, पर उबलते पानी में विलेय है।

$$2KNO_3 + Sb = 2KSbO_3 + N_2$$

इस प्रतिक्रिया में नाइट्रोजन और इसके ऑक्साइड निकलते हैं।

सोडियम क्लोराइड का विलयन पोटैसियम मेटाएंटीमनियेट के साथ अवक्षेप देता है क्योंकि—

$$NaCl + KSbO_3 = NaSbO_3 \downarrow + KCl$$

सोडियम लवण पोटैसियम लवण से कम विलेय है। यह अवक्षेप थोड़ी ही देर में मणिभीय हो जाता है जो संभवतः **सोडियम ऐसिड पायरोएंटिमनियेट,** $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$, है। यह पानी में ०·२५ % विलेय है और एलकोहल में बिलकुल ही नहीं घुलता। यह सोडियम का सबसे कम विलेय लवण है। इसलिये पोटैसियम एंटिमनियेट की सहायता से सोडियम लवणों की पहिचान की जा सकती है।

पोटैसियम एंटीमनाइट को पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा उपचित करने पर **पोटैसियम ऐसिड पायरोएंटीमनियेट,** $K_2H_2Sb_2O_7, 6H_2O$, बनता है। एंटीमनिक ऐसिड और अमोनिया के योग से **अमोनियम मेटा-एंटिमनियेट,** NH_4SbO_3, बनता है।

एंटीमनी त्रिसलफाइड, Sb_2S_3—स्टिबनाइट नामक खनिज जो प्रकृति में मिलता है, वह त्रिसलफाइड है। एंटीमनी के चूरे को गन्धक के साथ गलाने पर भी धूसर रंग का त्रिसलफाइड बनता है।

$$2Sb + 3S = Sb_2S_3$$

एंटीमनी त्रिक्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर एंटीमनी त्रिसलफाइड का नारंगी रंग का अवक्षेप आता है, जो सूखने पर लाल हो जाता है।

$$2SbCl_3 + 3H_2S \rightleftharpoons Sb_2S_3 + 6HCl$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है क्योंकि यह अवक्षेप सान्द्र गरम हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है। अतः दूसरे समूह में ऐसिड हलका करके हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करना चाहिये।

इस नारंगी अवक्षेप को २००° तापक्रम तक कार्बन द्विऑक्साइड के वातावरण में गरम करने पर धूसर श्याम रंग का एंटीमनी त्रिसलफाइड बनता है।

लाल और धूसर-श्याम रंग के दोनों एंटीमनी सलफाइड के अतिरिक्त एक तीसरा सुर्ख एंटीमनी सलफाइड होता है जो धूसर श्याम सलफाइड को नाइट्रोजन प्रवाह में ८५०° तक गरम करने पर बनता है। इसकी वाष्पों को वेगपूर्वक ठंडा करना चाहिये। धूसर श्याम का घनत्व ४·६५ है पर सुर्ख एंटीमनी सलफाइड का ४·२८।

टारटार ऐमेटिक के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित करने पर कोलायडीय एंटीमनी त्रिसलफाइड बनता है।

एंटीमनी सलफाइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम किया जाय तो सलफाइड का अपचयन होकर एंटीमनी धातु मिलती है—

$$Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है।

आतिशबाजी में एंटीमनी सलफाइड गन्धक और शोरे के साथ मिश्रित किया जाता है। नीली आग बनाने में इससे सहायता मिलती है। इसका उपयोग दियासलाइयों में भी होता है।

एंटीमनी सलफाइड सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है—

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S$$

एंटीमनी सलफाइड अमोनियम सलफाइड के विलयन में विलेय **है,** अमोनियम **थायोएंटीमनाइट,** $(NH_3)_4SbS_3$**,** बनता है—

$$Sb_2S_3 + 3\ (NH_4)_2S = 2\ (NH_4)_3\ SbS_3$$

यदि पीले अमोनियम सलफाइड का उपयोग किया जाय तो **अमोनियम थायोएण्टीमनियेट,** $(NH_4)_3$, SbS_4 , बनता है—

$$Sb_2\ S_3 + 3(NH_4)_2\ S + 2S = 2(NH_4)_3SbS_4$$

थायोएंटीमनियेट के विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने पर **एंटीमनी पंचसलफाइड,** Sb_2S_5 (या चतुःसलफाइड, Sb_2S_4, और गन्धक का मिश्रण) का अवक्षेप आता है—

$$2\ (NH_4)_3\ SbS_4 + 6HCl = 6NH_4Cl + Sb_2S_5 + 3H_2S$$

एंटीमनी त्रिसलफाइड को हवा में गरम करने पर एंटीमनी त्रिऑक्साइड और एंटीमनी चतुःऑक्साइड दोनों बनते हैं—

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$$

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

एंटीमनी पंचसलफाइड, Sb_2S_5—एंटीमनी त्रिसलफाइड को कास्टिक पोटाश और गन्धक के साथ उबालने पर, और फिर विलयन को सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा अम्लीय करने पर एंटीमनी पंचसलफाइड बनता है।

प्रतिक्रियायें इस प्रकार हैं—

$$6KOH + 4S = K_2S_2O_3 + 2K_2S + 3H_2O$$

$$3K_2S + Sb_2S_3 = 2K_3SbS_3$$

पोटैसियम थायोएंटीमनाइट

$$K_3\ SbS_3 + S = K_3\ SbS_4$$

पोटैसियम थायोएंटीमनियेट

$$2K_3\ SbS_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + Sb_2S_5 + 3H_2S$$

पंचसलफाइड

यह क्षारों में और क्षार-सलफाइडों में विलेय है—

$$4Sb_2S_5 + 24KOH = 5K_3\ SbS_4 + 3K_3\ SbO_4 + 12H_2O$$

$$Sb_2S_5 + 3\ (NH_4)_2S = 2\ (NH_4)_3\ SbS_4$$

प्रतिक्रिया में **थायोएंटीमनियेट** बनते हैं। ये थायोएंटीमनियेट हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से फिर विभक्त हो जाते हैं—

$$2\ (NH_4)_3\ SbS_4 + 6HCl = 6NH_4Cl + 3H_2S + Sb_2S_5 \downarrow$$

सोडियम थायोएंटीमनियेट का उपयोग रबर को वल्कैनाइज़ (vulcanize) करने में होता है।

एंटीमनी फ्लोराइड, SbF_3 और SbF_5 —एंटीमनी को पारद फ्लोराइड के साथ स्रवण करने पर एंटीमनी त्रिफ्लोराइड बनता है।

$$3HgF_2 + 2Sb = 2SbF_3 + 3Hg$$

एंटीमनी त्रिऑक्साइड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से भी यह बनता है—

$$Sb_2O_3 + 6HF = 2SbF_3 + 3H_2O$$

यह जल-ग्राही, बर्फ का सा श्वेत ठोस पदार्थ है। इसका द्रवणांक २९२° है। पानी द्वारा यह विभक्त नहीं होता।

यदि एंटीमनी पंचक्लोराइड को कुछ दिनों तक निर्जल हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के साथ सीधे भभके में गरम किया जाय, तो एंटीमनी पंचफ्लोराइड, SbF_5, बनता है। यह नीरंग स्निग्ध द्रव है। क्वथनांक १५०° है। शुष्क पंचफ्लोराइड की काँच पर कोई प्रतिक्रिया नहीं होती।

एंटीमनी क्लोराइड, $SbCl_3$ और $SbCl_5$ —एंटीमनी त्रिऑक्साइड को मरक्यूरिक क्लोराइड के साथ स्रवण करने पर एंटीमनी त्रिक्लोराइड, $SbCl_3$, बनता है।

$$Sb_2O_3 + 3HgCl_2 = 2SbCl_3 + 3HgO$$

एंटीमनी त्रिगन्धकाइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर भी त्रिक्लोराइड बनता है जैसा ऊपर कहा जा चुका है। थोड़ा सा नाइट्रिक ऐसिड डाल देने पर प्रतिक्रिया वेग से होती है। क्लोरीन और एंटीमनी अथवा क्लोरीन और एंटीमनी ऑक्साइड, Sb_2O_3, के योग से भी यह बनता है।

यह सफेद ठोस जलग्राही पदार्थ है। यदि शुद्ध न हो तो मक्खन सा दीखता है; इसीलिये इसे "एंटीमनी का मक्खन" भी कहते हैं। शुद्ध त्रिक्लोराइड ७३° पर द्रवीभूत होता है और २२३° पर उबलता है। पानी के योग से एंटीमनी ऑक्सिक्लोराइड, $SbOCl$, का सफेद अवक्षेप देता है।

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$$

पिघले हुये एंटीमनी त्रिक्लोराइड में क्लोरीन प्रवाहित करने पर एंटीमनी त्रिक्लोराइड, $SbCl_5$, बनता है। एंटीमनी को क्लोरीन में जलाने पर भी यह बनता है। यह पीले रंग का धूमवान द्रव है जो १४०° पर उबलता है और जिसका हिमांक २·२६° है। गरम जल के योग से उदविच्छेदित होकर यह एंटीमनिक ऐसिड देता है। कार्बनिक यौगिकों के क्लोरीनिकरण में इसका उपयोग होता है।

एंटीमनी ऑक्सिक्लोराइड, SbOCl —इसका नाम "एलगारोथ (Algaroth) का चूर्ण" भी है। सत्रहवीं शताब्दी में एक व्यक्ति विट्टोरियो एलगारोट्टो ने इस पदार्थ का औषधि-महत्त्व जाना था, अतः उसी के नाम पर इस चूर्ण का नाम पड़ा है। एंटीमनी त्रिक्लोराइड में इतना पानी छोड़ो कि पानी दूधिया हो जाय। अब इसमें ७ गुना पानी और मिला दो। ऐसा करने पर ऑक्सिक्लोराइड का अवक्षेप आवेगा।

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$

यह सफेद चूर्ण है जो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय है। यदि ऑक्सि-क्लोराइड में और अधिक पानी छोड़ें तो एक दूसरा ऑक्सिक्लोराइड, $Sb_4O_5Cl_2$, बनता है—

$$4SbCl_3 + 5H_2O \rightleftharpoons Sb_4O_5Cl_2 + 10HCl$$

और भी अधिक पानी छोड़ने पर अन्त में त्रिऑक्साइड मिलेगा।

एंटीमनी त्रिब्रोमाइड, $SbBr_3$—ब्रोमीन और एंटीमनी चूर्ण के योग होने पर गरमी और रोशनी दोनों निकलती हैं, और एंटीमनी त्रिब्रोमाइड बनता है। इसका ऊर्ध्वपात किया जा सकता है। इसके मणिभ नीरंग और जलग्राही होते हैं। पानी के योग से यह एंटीमनी ऑक्सिब्रोमाइड, SbOBr, देता है—

$$SbBr_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOBr + 2HBr$$

एंटीमनी त्रिआयोडाइड, SbI_3 —एंटीमनी और आयोडीन के योग से उग्र विस्फोटक प्रतिक्रिया होती है, और त्रिआयोडाइड के लाल रवे मिलते हैं। पानी के योग से यह ऑक्सिआयोडाइड, SbOI, देता है।

एंटीमनी सलफेट, $Sb_2(SO_4)_3$—एंटीमनी धातु या एंटीमनी त्रिऑक्सा-इड का सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर श्वेत चूर्ण एंटीमनी सलफेट का मिलता है। इसमें कुछ भास्मिक सलफेट भी मिला रहता है। यह क्षार सलफेटों के साथ द्विगुण लवण भी बनाता है।

टारटार एमेटिक, पोटैसियम एंटीमनिल टारट्रेट, $2K(SbO).C_4H_4O_6.H_2O$—एंटीमनी ऑक्साइड, पानी, और पोटैसियम हाइड्रोजन टारट्रेट (क्रीम आव् टारटार) को साथ साथ उबालने पर यह बनता है।

$$2\begin{array}{l}CH(OH)COOK\\|\\CH(OH)COOH\end{array} + Sb_2O_3 = 2\begin{array}{l}CH(OH)COOK\\|\\CH(OH)COO(SbO)\end{array} + H_2O$$

इसमें जो SbO मूल है उसे "एंटीमनिल" (antimonyl) मूल कहते हैं जिसकी संयोज्यता १ है। टारटार एमेटिक का उपयोग वमन कराने में ओषधियों में होता है। वर्णबन्धक (mordant) के रूप में भी यह काम आता है।

बिसमथ, Bi

[Bismuth]

बिसमथ धातु का थोड़ा बहुत परिज्ञान चौदहवीं शताब्दी में भी था पर इसका विशद अध्ययन १८ वीं शताब्दी में ही किया जा सका।

कभी कभी कुछ अयस्कों में बिसमथ मुक्त रूप में भी पाया जाता है, पर इसका मुख्य अयस्क बिसमथ ओकॅ (bismuth ochre), Bi_2O_3, और बिसमथिनाइट (bismuthinite), Bi_2S_3, है। कुछ अयस्कों में यह सीसा, कोबल्ट, ताँबा या टेल्यूरियम के साथ संयुक्त भी पाया जाता है। बिसमटाइट, (bismuthite), $(BiO)_2CO_3 . H_2O$, से भी बहुधा बिसमथ धातु तैयार करते हैं। टेट्राडाइमाइट (tetradymite), $Bi_2(Te, S)_3$, में टेल्यूरियम और बिसमथ का योग है।

बर्मा के टेनासेरिन प्रान्त में थोड़ा सा मुक्त बिसमथ, और बिसमथिनाइट भी पाया जाता है। टेवाय, मरगुई और एम्हर्स्ट इसके उल्लेखनीय केन्द्र हैं। टिन और टंग्सटन निकालने के बाद गौण रूप से यह बच रहता है। टेवाय प्रांत से सन् १६३७ में २४६ पौंड बिसमथ प्राप्त किया गया था।

धातुकर्म—(१) अयस्कों से मुक्त बिसमथ बहुधा द्रावण विधि (liquidation process) द्वारा तैयार किया जाता है। जिस शिला भाग में बिसमथ होता है उसे लोहे की ढालू रक्खी हुई नलियों में गरम करते हैं। बिसमथ का द्रवणांक २७१° है, अतः शीघ्र गल कर यह ढाल पर से नीचे बह आता है। यहाँ यह ठंढा कर लिया जाता है।

(२) यदि बिसमथ ओकॅ (Bi_2O_3) का प्रयोग करना हो तो अयस्क को मूषा में या क्षेपक भट्ठी में कार्बन के साथ अपचित करते हैं—

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO$$

इस प्रकार अशुद्ध बिसमथ मिल जाता है। इसे फिर नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ वाष्पीभूत करते हैं। विलयन में अब एलकोहल छोड़ते हैं। ऐसा करने पर अधिकांश बिसमथ क्लोराइड बन

कर अवक्षिप्त हो जाता है। निःस्यन्द ((filtrate) में जो बिसमथ क्लोराइड चला जाय उसे बहुत से पानी और अमोनिया के योग से ऑक्सिक्लोराइड बना कर अवक्षिप्त कर लेते हैं।

बिसमथ क्लोराइड और ऑक्सिक्लोराइड के अवक्षेप को पोटैसियम सायनाइड के साथ गलाते हैं। ऐसा करने पर अपचयन होता है और शुद्ध बिसमथ मिलता है।

(३) यदि बिसमथिनाइट अयस्क का प्रयोग किया जाय, तो पहले इसका जारण करते हैं—

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2$$

इसमें अब लोहा, कोयला और कोई द्रावक (flux) मिलाते हैं। ऐसा करने पर अपचयन द्वारा प्राप्त बिसमथ धातु तो नीचे बह आती है। निकेल-कोबल्ट आर्सेनाइड ऊपर रह जाते हैं।

(४) यदि बिसमटाइट खनिज, $(BiO)_2CO_3$, का प्रयोग किया जाय तो इसे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं।

$$(BiO)_2CO_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O + CO_2$$

इस विलयन में अब लोहे का छीजन छोड़ते हैं। ऐसा करने पर बिसमथ धातु काले चूर्ण के रूप में अवक्षिप्त हो जाती है—

$$2BiCl_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeCl_2$$

इस प्रकार प्राप्त बिसमथ का फिर शोधन कर लिया जाता है, जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है।

बिसमथ के गुण—यह धूसर-श्वेत रंग की धातु है। इसमें हलकी सी लाली भी होती है। यह बहुत शीघ्र रवों के रूप में प्राप्त होती है। मणिभ बनाने की विधि वही है जो एकानताक्ष गन्धक के मणिभों की। यह बहुत ही शीघ्र गलने वाली धातुओं में से एक है। इसका द्रवणांक २६४° और क्वथनांक १४२०° के लगभग है।

बिसमथ धातु भंगुर और बहुत कम तनाव सहने वाली है। इसका घनत्व काफी ऊँचा (९·८) है। इसकी सबसे अधिक विशेषता **प्रतिचुम्बकत्व** (diamagnetic) में है, अर्थात् चुंबक पास लाने पर खिंचती नहीं बल्कि दूर हट जाती है।

साधारण तापक्रम पर हवा का बिसमथ पर प्रभाव नहीं पड़ता, पर गरम करने पर यह हवा में जलता है, और पीला धुआँ Bi_2O_3 का बनता है।

यह धातु क्लोरीन में भी जलती है, और बिसमथ का क्लोराइड, $BiCl_3$, बनता है। इसी प्रकार अन्य हैलोजनों के योग से अन्य हैलाइड, $BiBr_3$, BiF_3, आदि बनते हैं। गन्धक के साथ गलाने पर यह बिसमथ सलफाइड देती है।

साधारण हलके अम्लों का बिसमथ पर प्रभाव नहीं पड़ता। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से भी प्रतिक्रिया नहीं होती। पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से बिसमथ नाइट्रेट बनता है—

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 2H_2O + NO$$

इसी प्रकार सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ बिसमथ सलफेट, $Bi_2(SO_4)_3$, बनता है और सलफर द्विऑक्साइड गैस निकलती है।

शीघ्र गलनशील मिश्रधातुयें बिसमथ के योग से बनायी जाती हैं। जैसे वुड-धातु (Wood metal) में ४ भाग बिसमथ, २ भाग सीसा, १ भाग वंग, और १ भाग कैडमियम है। यह मिश्रधातु ६५° पर ही गल जाती है। बिसमथ, वंग और सीसे से बनी मिश्रधातु टांका लगाने (सोल्डर) के काम आती है।

बिसमथ हाइड्राइड, BiH_3 —यह अत्यधिक अस्थायी गैस है। मेगनीशियम और बिसमथ से बनी मिश्रधातु पर ऐसिडों की प्रतिक्रिया करने पर यह बनती है। यदि इस मिश्रधातु को मार्श-परीक्षण वाले उपकरण में रख कर ऐसिडों से प्रतिकृत करें और नली को किसी स्थल पर गरम करें, तो बिसमथ का काला वलय नली में बन जायगा जिसका अभिप्राय यह है कि आर्सीन या स्टिबीन के समान कोई हाइड्राइड बिसमथ का भी बना है। बिसमथ के रेडियमधर्मा समस्थानिकों (Th-C. या Ra-C) को मेगनीशियम से मिश्रित करके ऐसिडों के योग से जो गैस निकली वह रेडियमधर्मा थी, अर्थात् इस गैस में बिसमथ था। इस प्रकार बिसमथ हाइड्राइड बनने की संभावना निश्चित है। यह स्पष्टतः बड़ी स्थायी गैस है।

बिसमथ ऑक्साइड—बिसमथ के चार ऑक्साइड पाये जाते हैं—

बिसमथ एकौक्साइड, BiO अथवा Bi_2O_2 (द्विऑक्साइड)
बिसमथ त्रिऑक्साइड, Bi_2O_3
बिसमथ चतुःऑक्साइड, Bi_2O_4 या BiO_2
बिसमथ पंचौक्साइड, Bi_2O_5

इनमें से $Bi_2 O_3$ भास्मिक है, BiO कम भास्मिक और शेष दोनों अम्ल हैं।

बिसमथ एकौक्साइड, BiO या $Bi_2 O_2$ —बिसमथ भास्मिक ऑक्ज़लेट को गरम करने पर यह बनता है—

$$\begin{matrix} COOBiO \\ | \\ COOBiO \end{matrix} \rightarrow 2CO_2 + 2BiO$$

बिसमथ त्रिऑक्साइड और कार्बन एकौक्साइड के योग से भी यह यह बनता है—

$$Bi_2 O_3 + CO = 2BiO + CO_2$$

बिसमथ त्रिऑक्साइड को कॉस्टिक सोडा के विलयन में छितरा कर स्टैनस क्लोराइड का क्षारीय विलयन डालने पर जो काला चूर्ण मिलता है वह इसी BiO का संभवतः है। (बिसमथ का परीक्षण इस आधार पर करते हैं।)

बिसमथ एकौक्साइड को बिसमथ और बिसमथ त्रिऑक्साइड का मिश्रण माना जा सकता है। यह गरम करने पर त्रिऑक्साइड में परिणत हो जाता ।

बिसमथ त्रिऑक्साइड, $Bi_2 O_3$ —यह बिसमथ ओकर (ocore) के रूप में अयस्कों में पाया जाता है। बिसमथ हाइड्रौक्साइड, BiO (OH) या बिसमथ नाइट्रेट को गरम करने पर भी मिलता है—

$$4BiONO_3 = 2Bi_2 O_3 + 4NO_2 + O_2$$

$$BiOOH = Bi_2 O_3 + H_2 O$$

बिसमथ धातु को हवा में जलाने पर भी यह मिलता है। यह पीत-श्वेत चूर्ण है जो ८२०° पर गलता है। यह कार्बन या हाइड्रोजन के योग से शीघ्र अपचित होकर बिसमथ धातु देता है।

बिसमथ त्रिऑक्साइड के पीत-श्वेत चूर्ण को यदि ७०४° तक गरम किया जाय तो हरित-पीत रंग का दूसरे रूपान्तर का त्रिऑक्साइड मिलता है। मूषा में साधारण त्रिऑक्साइड को गला कर ठंढा करने से पीले रंग की सुइयों ऐसे मणिभ मिलते हैं। यह त्रिऑक्साइड का तीसरा रूपान्तर है।

अन्य ऑक्साइड (जैसे $Cr_2 O_3$ आदि) के साथ मिला कर बिसमथ ऑक्साइड का उपयोग काँच को रंगने में होता है।

बिसमथ चतुःऑक्साइड बिसमथ त्रिऑक्साइड को कास्टिक सोडा के विलयन में छितरा कर यदि क्लोरीन या ऐसे ही किसी दूसरे उपचायक रस का योग किया जाय तो चतुःऑक्साइड बनता है—

$$Bi_2O_3 + Cl_2 + 2KOH = Bi_2O_4 + 2KCl + H_2O$$

$$Bi_2O_3 + 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = Bi_2O_4 + 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O$$

यह भूरे रंग का चूर्ण है। गरम करने पर यह ऑक्सीजन दे देता है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बिसमथ त्रिक्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$Bi_2O_4 + 8HCl = 2BiCl_3 + 4H_2O + Cl_2$$

बिसमथ पंचौक्साइड, Bi_2O_5—यदि बिसमथ त्रिऑक्साइड को उबलते कास्टिक पोटाश में छितरा कर देर तक क्लोरीन के प्रवाह में रक्खा जाय तो पोटैसियम बिसमथेट, $KBiO_3$, का लाल अवक्षेप आवेगा—

$$Bi_2O_3 + 2Cl_2 + 6KOH = 2KBiO_3 + 4KCl + 3H_2O$$

इस अवक्षेप को यदि हलके नाइट्रिक ऐसिड द्वारा प्रतिकृत करें तो मेटाबिसमथिक ऐसिड, $HBiO_3$, बनता है जिसे गरम करने पर भूरा चूर्ण प्राप्त होता है, जो बिसमथ पंचौक्साइड का है—

$$2HBiO_3 = H_2O + Bi_2O_5$$

बिसमथेट प्रबल उपचायक पदार्थ हैं—

$$Bi_2O_5 \rightarrow Bi_2O_3 + 2O$$

ये सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से क्लोरीन देते हैं—

$$Bi_2O_5 + 10HCl = 2BiCl_3 + 5H_2O + 2Cl_2$$

और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से ऑक्सीजन देते हैं—

$$Bi_2O_5 + 3H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3H_2O + O_2$$

मैंगनीज लवण पोटैसियम बिसमथेट के साथ गरम किये जाने पर मैंगनेट बन जाते हैं। मैंगनीज़ का इस विधि से अनुमापन हो सकता है—

$$2KBiO_3 + H_2O = Bi_2O_3 + 2KOH + 2O \times 3$$

$$MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KCl \times 3$$

$$Mn(OH)_2 + 2O + 2KOH = K_2MnO_4 + 2H_2O \times 3$$

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

$$6KBiO_3 + 3MnCl_2 + 2KOH = 3Bi_2O_3 + 6KCl + 2KMnO_4 + MnO_2 + H_2O$$

बिसमथ सलफाइड, $Bi_2 S_3$ --बिसमथिनाइट (या बिसमथ ग्लांस) अयस्क बिसमथ सलफाइड है। बिसमथ लवण के विलयन में हाइड्रोजन सलफइड प्रवाहित करने पर बिसमथ सलफाइड का काला अवक्षेप आता है। इसके लक्षण आर्सेनिक या एण्टीमनी सलफाइड के समान आम्ल नहीं हैं अतः यह अमोनियम सलफाइड या कास्टिक सोडा के विलयन में नहीं घुलता।

$$2BiCl_3 + 3H_2 S = Bi_2 S_3 + 6HCl$$

बिसमथ सलफाइड का अवक्षेप गरम हलके नाइट्रिक ऐसिड में विलेय है। यह सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में कुछ घुलता है।

सान्द्र **पोटैसियम** सलफाइड विलयन, K_2S, में घुल कर **पोटैसियम थायोबिसमथाइट**, $KBiS_2$, बनता है। सोडियम सलफाइड और बिसमथ सलफाइड को साथ साथ गलाने पर भी सोडियम थायोबिसमथाइट, $NaBiS_2$, बनता है।

$$Na_2 S + Bi_2 S_3 = 2NaBiS_2$$

बिसमथ क्लोराइड, $BiCl_3$ —बिसमथ के ऊपर अच्छी तरह क्लोरीन प्रवाहित करने पर बिसमथ क्लोराइड बनता है। बिसमथ कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से भी बनता है।

$$Bi_2 (CO_3)_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2 O + 3CO_2$$

$$2Bi + 3Cl_2 = 2BiCl_3$$

बिसमथ क्लोराइड नरम, श्वेत रवेदार पदार्थ है जिसका द्रवणांक २२७° और क्वथनांक ४२८° है। अधिक पानी के योग से यह उदविच्छेदित होकर **बिसमथ ऑक्सिक्लोराइड** का हलका सफेद अवक्षेप देता है—

$$BiCl_3 + H_2 O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है।

बिसमथ नाइट्रेट और नमक के विलयन से भी बिसमथ ऑक्सिक्लोराइड बनता है—

$$Bi (NO_3)_3 + 3NaCl + H_2 O = BiOCl + 3NaNO_3 + 2HCl$$

ऑक्सिक्लोराइड धूप के संपर्क में धूसर रंग का हो जाता है।

बिसमथ को अम्लराज में घोलने पर विलयन में से $BiCl_3 .H_2 O$ के रवे प्राप्त होते हैं।

यदि बिसमथ क्लोराइड को गरम सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय, और विलयन को ठंढा किया जाय तो इसमें से **क्लोरो बिसमथस ऐसिड**, H_2BiCl_5, के रवे मिलेंगे—

$$BiCl_3 + 2HCl = H_2BiCl_5$$

इसी प्रकार $HBiCl_4$, HBi_2Cl_7 आदि द्विगुण या संकीर्ण यौगिक भी बनाये गये हैं।

बिसमथ द्विक्लोराइड, $BiCl_2$ —यह BiO ऑक्साइड का लवण है। साधारण विसमथ क्लोराइड को त्रिसमथ के साथ गरम करने पर बनता है। बिसमथ और कैलोमल के योग से भी २५०° पर बनता है।

$$Bi + Hg_2Cl_2 = BiCl_2 + 2Hg$$

यह काला पदार्थ है जो पानी के योग से विभक्त हो जाता है।

$$3BiCl_2 + 2H_2O = 2BiOCl + Bi + 4HCl$$

बिसमथ त्रिब्रोमाइड, $BiBr_3$ —यह ब्रोमीन और बिसमथ के योग से बनता है—

$$2Bi + 3Br_2 = 2BiBr_3$$

यह सुनहले रंग का होता है। पानी के योग से यह भी ऑक्सिब्रोमाइड, $BiOBr$, देता है।

बिसमथ त्रिआयोडाइड, BiI_3—यदि स्टैनस क्लोराइड के विलयन में आयोडीन घोला जाय और विलयन को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से संतृप्त कर लिया जाय, और फिर बिसमथ ऑक्साइड इस विलयन में मिलाया जाय तो बिसमथ त्रिआयोडाइड का काला चूर्ण मिलता है। यह पानी के योग से धीरे-धीरे विभक्त होकर **ऑक्सिआयोडाइड**, $BiOI$, देता है।

बिसमथ आयोडाइड हाइड्रोआयोडिक ऐसिड में घुल कर **आयोडो-बिसमथस ऐसिड**, $HBiI_4 \cdot 4H_2O$, देता है। इसी प्रकार क्षार आयोडाइड के विलयन में घुल कर लाल मणिभीय पदार्थ, $KBiI_4$, देता है।

$$KI + BiI_3 = KBiI_4$$

बिसमथ फ्लोराइड, BiF_3 —बिसमथ ऑक्साइड, Bi_2O_3, क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर बनता है—

$$Bi_2O_3 + 6HF = 2BiF_3 + 3H_2O$$

यदि ऑक्साइड बहुत लिया जायगा, तो केवल ऑक्सिफ्लोराइड, BiOF, बनेगा। बिसमथ फ्लोराइड श्वेत चूर्ण है।

बिसमथ कार्बोनेट, $(BiO)_2 CO_3 . H_2 O$—(सब-कार्बोनेट या बिसमथिल कार्बोनेट)—पंचम समूह के इस वर्ग के तत्त्वों का यह अकेला कार्बोनेट ज्ञात है। बिसमथ नाइट्रेट और अमोनियम कार्बोनेट के योग से इसका अवक्षेप आता है—

$$2BiONO_3 + (NH_4)_2 CO_3 = (BiO)_2 CO_3 + 2NH_4NO_3$$

१००° तक गरम करने पर इसका पानी अलग हो जाता है।

बिसमथ नाइट्रेट, $Bi(NO_3)_3 . 5H_2 O$—यह बिसमथ और गरम २०% नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से अथवा बिसमथ ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनता है।

$$Bi_2O_3 + 6HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 3H_2O$$

पानी के योग से बिसमथ नाइट्रेट भास्मिक नाइट्रेट या "सबनाइट्रेट" बन जाता है—

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2 NO_3 + 2HNO_3$$
$$= (Bi.O) NO_3 + H_2O + 2HNO_3$$

इसे यदि पानी से बराबर धोवें, तो अन्त में बिसमथ **हाइड्रौक्साइड,** $Bi(OH)_3$, रह जायगा। एक समय था, जब कि बिसमथ नाइट्रेट का उपयोग मुँह पर लगाये जाने वाले पाउडरों में किया जाता था।

बिसमथ सलफेट, $Bi_2(SO_4)_3$ —यह बिसमथ और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड को साथ साथ गरम करने पर बनता है –

$$2Bi + 3H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 6H$$
$$H_2SO_4 + 2H = 2H_2O + SO_2 \quad \times 3$$

$$2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3SO_2$$

यह सलफेट पानी के योग से **भास्मिक सलफेट,** $Bi_2(OH)_4SO_4$, देता है, जो अविलेय है—

$$Bi_2(SO_4)_3 + 4H_2O = Bi_2(OH)_4SO_4 \downarrow + 2H_2SO_4$$

यह गरम किये जाने पर **बिसमथिल सलफेट,** $(BiO)_2 SO_4$, में परिणत हो जाता है—

$$Bi_2(OH)_4SO_4 = (BiO)_2SO_4 + 2H_2O$$

बिसमथ सलफेट पोटैसियम सलफेट के साथ एक द्विगुण लवण $BiK(SO_4)_2$ बनता है—

$$Bi_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = 2BiK(SO_4)_2$$

सोडियम बिसमथ थायोसलफेट, $Na_3Bi(S_2O_3)_3$ —यदि बिसमथ लवण के विलयन में हाइपो का विलयन छोड़ा जाय, तो जो स्वच्छ विलयन बनता है, वह आयोडीन के साथ प्रतिक्रिया नहीं देता। यह सोडियम बिसमथ थायोसलफेट है।

पोटैसियम लवण और एलकोहल के योग से पीला अविलेय अवक्षेप, $2K_3Bi(S_2O_3)_3 \cdot H_2O$, आ जाता है।

बिसमथ फॉसफेट, $BiPO_4$—यह बिसमथ लवण और सोडियम फॉसफेट के योग से बनता है—

$$BiCl_3 + Na_2HPO_4 = BiPO_4 + 2NaCl + HCl$$

बिसमथ ऑक्साइड Bi_2O_3, और फॉसफोरस पेन्टौक्साइड को साथ गलाने पर काँच का सा बिसमथ मेटाफासफेट, $Bi(PO_3)_3$, बनता है।

वेनेडियम, V

[Vanadium]

सन् १८०१ में मेक्सिको के खनिजवेत्ता डेल रिओ (Del Rio) ने सीसे के अयस्क में एक तत्त्व का पता लगाया जिसके लवण ऐसिडों के साथ गरम किये जाने पर लाल पड़ जाते थे। इसका नाम उसने इरिथ्रोनियम रक्खा। सन् १८३० में स्वेडन के लोह अयस्क में सेफस्ट्रोम (Sefstrom) को एक नयी धातु मिली जिसका नाम उसने वेनेडिस देवता के नाम पर वेनेडियम रक्खा। बाद को पता चला कि इरिथ्रोनियम और वेनेडियम दोनों एक ही तत्त्व हैं। रॉस्को (Roscoe) ने सिद्ध किया कि यह तत्त्व नाइट्रोजन-फॉसफोरस समूह का है। इसके क्लोराइड, $VOCl_3$, में उसी प्रकार ऑक्सीजन है जैसा कि $POCl_3$ में।

प्रकृति में वेनेडियम बहुधा वैनेडेट के रूप में पाया जाता है जैसे **वेनेडिनाइट** अयस्क (vanadinite), $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$; **कार्नोटाइट** (carnotite), $K_2O \cdot 2U_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$। वेनेडियम के लिये संसार का सबसे मुख्य केन्द्र पेरु में है।

धातुकर्म—कार्नोटाइट को सोडियम कार्बोनेट से गलाते हैं। इस प्रकार सोडियम यूरेनिलकार्बोनेट और सोडियम वेनेडेट बन जाते हैं जो विलेय हैं। विलयन को गरम करने पर यूरेनिल लवण अवक्षिप्त हो जाता है। निःस्यन्द में सोडियम वेनेडेट रहता है। सोडियम वेनेडेट में सान्द्र ऐसिड डालने पर वेनेडियम पंचौक्साइड, V_2O_5, का लाल अवक्षेप आता है। यह पंचौक्साइड मिश-मेटेल ("धातु मिश्र" जो सीरियम, लैनथेनम, प्रेसिओडीमियम आदि धातुओं का मिश्रण होता है) के साथ ऐल्यूमिनो-तापन विधि द्वारा तपाये जाने पर वेनेडियम धातु देता है—

$$3V_2O_5 + १० \text{ ध} = 6V + ५ \text{ ध}_2O_3$$

धातु के गुण—यह धूसर-श्वेत रंग की बहुत कठोर धातु है। इसकी कठोरता कार्बन आदि अशुद्धियों की मात्रा पर निर्भर है। वेनेडियम बिजली का अच्छा चालक है। ऑक्सीजन में यह चमक के साथ जलता है। हवा में गरम किये जाने पर यह रङ्ग बदलता रहता है क्योंकि क्रमशः कई ऑक्साइड, V_2O (भूरा), V_2O_2 (धूसर), V_2O_3 (काला), V_2O_4 (नीला) और अन्त में V_2O_5 (नारङ्गी-लाल) बनते हैं। क्लोरीन में जलकर यह VCl_4 देता है। ऊँचे तापक्रमों पर नाइट्रोजन के साथ नाइट्राइड VN, और कार्बन के साथ VC भी देता है।

वेनेडियम हाइड्रोक्लोरिक या हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में नहीं घुलता, पर नाइट्रिक ऐसिड, हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में विलेय है। क्षारों के साथ गलाये जाने पर वेनेडेट देता है।

यौगिक—वेनेडियम धातु और अधातु दोनों की तरह व्यवहार करता है। इसकी कई संयोज्यतायें हैं, और अनेक तरह के संकीर्ण यौगिक भी बनाता है। इसके कई ऑक्साइडों का उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। ऊँचे ऑक्साइड पोटैसियम के योग से V_2O_2 देते हैं। पंचौक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर त्रिऑक्साइड V_2O_3 बनता है। पंचौक्साइड को ऑक्ज़ेलिक ऐसिड या गन्धक द्विऑक्साइड के साथ गरम करने पर वेनेडियम चतुःऑक्साइड, V_2O_4, बनता है—

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 = V_2O_4 + H_2O + 2CO_2$$

यह ऑक्साइड क्षारों के योग से हाइपोवेनेडेट, $Na_2V_4O_9$, देता है, और ऐसिडों के योग से वेनेडिल लवण जैसे $VOCl_2$ भी देता है।

वेनेडियम यौगिकों का अन्तिम उपचित पदार्थ V_2O_5 है। वेनेडेट-(जैसे अमोनियम मेटावेनेडेट, NH_4VO_3, में सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने पर जो लाल अवक्षेप आता है, वह इस पंचौक्साइड, V_2O_5, का ही है। यह श्लेष या कोलायडीय विलयन भी देता है। यह पंचौक्साइड क्षारों के योग से वेनेडेट देता है, जो ऑर्थो (Na_3VO_4); मेटा ($NaVO_3$) और पायरो ($Na_4V_2O_7$), तीनों प्रकार के होते हैं।

वेनेडियम को क्लोरीन में गरम करने पर वेनेडियम चतुःक्लोराइड, VCl_4, बनता है। यह भूरा सा द्रव है जिसका क्वथनांक १५.४° है। गरम करने पर यह त्रिक्लोराइड, VCl_3, देता है। त्रिक्लोराइड और द्विक्लोराइड, VCl_2, दोनों अपचायक पदार्थ हैं। पंचक्लोराइड तो नहीं बनता पर वेनेडिल क्लोराइड, $VOCl_3$, क्लोरीन और त्रिऑक्साइड, V_2O_3, के योग से बनता है। इस पीले द्रव का क्वथनांक १२७° है। कई वेनेडियम सलफेट जैसे VSO_4, $V_2(SO_4)_3$ और $VOSO_4$ ज्ञात हैं।

कोलम्बियम, Cb या नायोबियम, Nb

[Columbium or Niobium]

सन् १८०१ में हैचेट (Hatchett) ने कोलम्बाइट अयस्क में से एक धातु निकाली जिसका नाम उसने कोलम्बियम रक्खा। १८४४ में रोज़ (Roze) ने देखा कि कुछ कोलम्बाइटों में से दो विभिन्न ऐसिड मिलते हैं। एक ऐसिड तो वह है जिसके तत्त्व का अन्वेषण १८०२ में एकबर्ग (Ekeberg) ने स्वेडन में किया था और टेंटेलम नाम दिया था। क्योंकि टेंटेलस देवता की लड़की का नाम नायोब (Niobe) था, इसलिये रोज़ ने एक ऐसिड को टेंटेलिक ऐसिड और दूसरे को नायोबिक ऐसिड नाम दिया। कोलम्बियम और नायोबियम एक ही तत्त्व के दो नाम हैं। यूरोप में नायोबियम नाम का प्रचार है, और अमरीका में कोलम्बियम का।

धातुकर्म—कोलम्बियम और टेंटेलम दोनों बहुधा साथ साथ पाये जाते हैं। कोलम्बाइट (columbite) और टेंटेलाइट (tantalite) दोनों $Fe(CbO_3)_2$ और $Fe(TaO_3)_2$ के मिश्रण हैं। पहले में ८३% कोलम्बियम ऑक्साइड, Cb_2O_5, होता है और दूसरे में ८६% Ta_2O_5 होता है। अयस्क में से टेंटेलम और कोलम्बियम दोनों को साथ साथ प्राप्त करते

हैं। मिश्रित अयस्क को पहले कास्टिक सोडा के साथ गला कर सोडियम टेंटेलेट और सोडियम कोलम्बेट बनाते हैं। ये ऐसिड के योग से फिर Cb_2O_5 और Ta_2O_5 का मिश्रण देते हैं। इन्हें फिर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं, और विलयन में पोटैसियम फ्लोराइड डालते हैं। ऐसा करने पर K_2TaF_7 और K_2CbOF_5 मिलते हैं। पहले का नाम पोटैसियम फ्लोटेंटेलेट है जो ठंडे पानी में १/१५० भाग विलेय है, और दूसरे का नाम पौटैसियम कोलम्बियम ऑक्सिफ्लोराइड है जो १/१२ भाग विलेय है। इस प्रकार आंशिक मणिभीकरण द्वारा दोनों को अलग-अलग कर लेते हैं।

इन्हें फिर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से गरम करने पर टेंटेलम पंचौक्साइड और कोलम्बियम पंचौक्साइड प्राप्त होते हैं।

$$Fe(CbO_3)_2 + 2NaOH = Fe(OH) + 2NaCbO_3$$
$$2NaCbO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + Cb_2O_5$$
$$Cb\ O_5 + 6HF = 2CbOF_3 + 3H\ O$$
$$CbOF_3 + 2KF = K_2CbOF_5$$
$$2K_2CbOF_5 + 4H_2SO_4 + 3H_2O = 4KHSO_4 + Cb_2O_5 + 10HF$$

कोलम्बियम पंचौक्साइड को ऐल्यूमिनो-तापन विधि से मिश-मेटेल के साथ गरम करके कोलम्बियम धातु मिलती है—

$$3Cb_2O_5 + 10\text{घ} = 6Cb + 5\text{घ}_2O_3$$

धातु के गुण—यह श्वेत धातु है। लोहे की तरह कठोर है, पर जल्दी गल जाती है। यह घनवर्धनीय और तन्य है। गरम करने पर हवा में यह ऑक्साइड बनती है। ४००° के निकट के तापक्रम पर यह जल कर Cb_2O_5 बनाती है। रक्तताप पर यह पानी को भी विभक्त कर देती है। अमोनिया को भी रक्तताप पर विभक्त करके नाइट्राइड, Cb_2N_5, देती है। २००° पर क्लोरीन के योग से $CbCl_5$ बनता है; और अधिक ऊँचे तापक्रम पर ब्रोमीन के साथ $CbBr_5$ बनता है। १३००° पर आयोडीन के साथ CbI_5, Cb_2I_5 या Cb_6I_{14} बनते हैं। अशुद्ध धातु ही ऐसिडों के साथ प्रतिक्रिया करती है। यह हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में धीरे धीरे घुलती है।

यौगिक—पंचौक्साइड, Cb_2O_5, का उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। यह इसका परम स्थायी ऑक्साइड है। यह अगलनीय श्वेत चूर्ण है। क्षारों के साथ गलाने पर यह **कोलम्बेट** देता है जो ऑर्थो, पायरो और मेटा (K_3CbO_4, $K_4Cb_2O_7$ और $KCbO_3$) तीनों पाये गये हैं। पंचौक्साइड

को हाइड्रोजन प्रवाह में २५००° तक गरम करने पर CbO बनता है। Cb_2O_5 को मेगनीशियम चूर्ण के साथ १५००° पर अपचयन करने पर Cb_2O_3 बनता है। गन्धक के योग से कोलम्बियम धातु सलफाइड CbS, Cb_2S_3 और $CbOS_3$ भी देती है। इसका कार्बाइड, CbC, भी ज्ञात हैं जिसका द्रवणांक ३५००° है।

टैंटेलम, Ta

[Tantalum]

इसका इतिहास तो कोलम्बियम के साथ दिया जा चुका है। इसका अयस्क टैंटेलाइट फेरस टैंटेलेट, $Fe(TaO_3)_2$, है। अयस्क में से इसे पृथक् करने की विधि कोलम्बियम के साथ दी जा चुकी है। प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार हैं।

$$Fe(TaO_3)_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + 2NaTaO_3$$

$$2NaTaO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + Ta_2O_5$$

$$Ta_2O_5 + 10HF = 2TaF_5 + 5H_2O$$

$$TaF_5 + 2KF = K_2TaF_7$$

$$2K_2TaF_7 + 4H_2SO_4 + 5H_2O = 4KHSO_4 + Ta_2O_5 + 14HF$$

$$3Ta_2O_5 + 10\text{ध} = 6Ta + 5\,\text{ध}_2O_3$$

अथवा

$$K_2TaF_7 + 5Na = Ta + 2KF + 5NaF$$

धातु के गुण—यह श्वेत-धूसर रङ्ग की धातु है जो बहुत ही कठोर है बिजली के बल्बों में पहले इसके तार का उपयोग भी होता था क्योंकि इसका द्रवणांक बहुत ऊँचा (२८००° के निकट) है। यह ६००° पर ऑक्सीजन में जल कर पंच ऑक्साइड, TaO_5, देता है जो श्वेत अगलनीय चूर्ण है। यह ऑक्साइड हाइड्रोजन से भी अपचित नहीं होता।

टैंटेलम धातु क्लोरीन में जल कर पंचक्लोराइड, $TaCl_5$, बनती है। यह पंचक्लोराइड पंचौक्साइड और कार्बन के मिश्रण को क्लोरीन के प्रवाह में गरम करके भी बनाया जा सकता है—

$$Ta_2O_5 + 5C + 5Cl_2 = 2TaCl_5 + 5CO$$

टैंटेलम धातु फ्लोरीन के योग से टैंटेलम फ्लोराइड, TaF_5, देती है। यह पंच फ्लोराइड पंचक्लोराइड और ठंढे शुष्क HF के योग से भी बनता है।

$$TaCl_5 + 5HF = TaF_5 + 5HCl$$

पंचफ्लोराइड के नीरङ्ग जलग्राही रवे ९६·८° पर गलते हैं।

टेंटेलम और ब्रोमीन के योग से २६०° पर $TaBr_5$ बनता है जिसके पीले पत्रों का द्रवणांक २४०° है।

टेंटेलम आयोडीन से नहीं संयुक्त होता, पर $TaBr_5$ और HI के योग से TaI_5 बनता है।

२००° के नीचे टेंटेलम पर ऐसिडों का प्रभाव नहीं पड़ता। हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का प्रभाव इस पर शीघ्र पड़ता है। अम्लराज के साथ गरम करने पर कोई असर नहीं होता। क्षारों या क्षार नाइट्रेटों के साथ गलाने पर यह **टेंटेलेट** जैसे $NaTaO_3$ देता है। टेंटेलम क्लोराइड और पानी के योग से **टेंटेलिक ऐसिड**, $HTaO_3$, का अवक्षेप आता है जिसे सजल-पंचौक्साइड समझना चाहिये—

$$Ta_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 2HTaO_3$$

टेंटेलम क्लोराइड और अमोनिया के योग से टेंटेलम **नाइट्राइड**, Ta_3N_5, बनता है जो लाल चूर्ण है। यह श्वेत ताप पर काले चूर्ण, TaN, में परिणत हो जाता है।

ऊँचे तापक्रम पर टेंटेलम पंचौक्साइड को हाइड्रोजन और कार्बन द्विसलफाइड के साथ गरम करने पर **द्विसलफाइड**, TaS_2, बनता है। यह काला चमकदार चूर्ण है।

टेंटलम पंचौक्साइड को मेगनीशियम के साथ ऊँचे तापक्रम पर गरम करने पर टेंटेलम **द्विऑक्साइड**, TaO_2, भी बनता है। यह भूरा सा चूर्ण है जो अम्लों में नहीं घुलता पर गले हुये कास्टिक पोटाश में घुल कर पोटैसियम टेंटेलेट देता है।

प्रश्न

१. आर्सेनिक प्रकृति में किस रूप में पाया जाता है? शुद्ध ऑक्साइड और तत्व कैसे प्राप्त करते हैं?

२. फॉसफोरस, आर्सेनिक, एण्टीमनी, और नाइट्रोजन के हाइड्राइडों की तुलना करो।

३. आर्सीन कैसे बनाते हैं? इसके अपचायक गुणों के उदाहरण दो।

४. आर्सीनियस सलफाइड के साथ होने वाली वे प्रतिक्रियायें दो, जिनमें यह पीले अमोनियम सलफाइड और कास्टिक सोडा में घुलता है।

५. मार्श-बर्जीलियस परीक्षण क्या है ? एण्टीमनी और आर्सेनिक के कलंकों में क्या अन्तर है ?

६. आर्सेनिक के हेलाइड कैसे बनते हैं ? इनका सूक्ष्म विवरण दो।

७. एण्टीमनी धातु प्रकृति में किस रूप में मिलता है ? इस अयस्क से धातु कैसे तैयार करेंगे ?

८. एण्टीमनी की कुछ उपयोगी मिश्रधातुओं का वर्णन दो।

९. आर्सेनिक और एण्टीमनी दोनों के लवणों के मिश्रण को कैसे पहिचानोगे ?

१०. एण्टीमनी और बिसमथ के क्लोराइडों की तुलना करो।

११. बिसमथ प्रकृति में किस रूप में मिलता है ? इसके कुछ लवण दो।

अध्याय १९

षष्ठ समूह के तत्त्व (१)—ऑक्सीजन

आवर्त्त संविभाग के छठे समूह में तत्त्वों का क्रम निम्न प्रकार है—

O – S	Cr —— Mo —— W —— U	क—उपसमूह
	—— Se —— Te —— Po	ख—उपसमूह

इनमें से ऑक्सीजन गैस है, गन्धक ठोस अधातु है। गन्धक के बाद शाखायें आरम्भ होती हैं। एक शाखा में सेलीनियम और टेल्यूरियम एवं पोलोनियम हैं। गन्धक की समानता सेलीनियम और टेल्यूरियम से बहुत है। टेल्यूरियम उपधातु है, और धातु के गुण पोलोनियम में स्पष्ट हो जाते हैं।

क-उपसमूह के तत्त्व, क्रोमियम, मॉलिबडीनम, टंग्सटन और यूरेनियम में धातुता अधिक है, पर क्रोमेट, मॉलिबडेट, टंग्सटेट और यूरेनेट आदि लवण सलफेट से मिलते जुलते हैं। ऑक्सीजन की संयोज्यता मुख्यतः २ और कभी कभी ४ है। गन्धक की २, ४ और ६ है। क्रोमियम लवणों में क्रोमिक में संयोज्यता ३, और क्रोमस में २, पर क्रोमेटों में ४ है। मॉलिबडीनम, टंग्सटन और यूरेनियम के अनेक ऑक्साइड विभिन्न संयोज्यताओं के पाये जाते हैं। सेलीनियम और टेल्यूरियम की संयोज्यतायें गन्धक की सी हैं।

तत्त्वों के भौतिक गुण—अगले पृष्ठ पर सारणी में छठे समूह के सब तत्त्वों के भौतिक गुण दिये गये हैं।

सारणी को देखने से स्पष्ट है कि जैसे जैसे परमाणुभार बढ़ता है, प्रत्येक उपसमूह में घनत्व, द्रवणांक और क्वथनांक भी बढ़ते जाते हैं। पर आपेक्षिक ताप क्रमशः कम होता जाता है।

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु-भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
८	ऑक्सीजन	O	१६·००	०·००१४३	−२१९० १२ मि. मि.	−१८३°	०·२२१ (स्थिर दाब पर)
१६	गन्धक	S	३२·०६	१·९६−२·०६	११४·५	४४४·५	—
	ख–उपसमूह						
३४	सेलीनियम	Se	७८·९६	४·२८−४·८०	२००° के निकट	६९०°	
५२	टेल्यूरियम	Te	१२७·६१	६·३१	४५२°	१३९०°	
८४	पोलोनियम	Po	२१०				
	क–उपसमूह						
२४	क्रोमियम	Cr	५२·०१	६·९२	१६१५°	२२००°	०·१०८०
४२	मॉलिबडीनम	Mo	९६·०	८·६	२५००°	३५६०° ?	०·०७२
७४	टंगसटन	W	१८४·०	१९·०	३४००°	४८३०°	०·०३४
९२	यूरेनियम	U	२३८·०	१८·७	१८५०°	....	....

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—हम इस समूह के सभी ९ तत्त्वों के ऋणाणु-उपक्रम देते हैं—

O—ऑक्सीजन (८)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{४}$.

S—गन्धक (१६)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{४}$.

Se—सेलीनियम (३४)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$. $३d^{१०}$. $४s^{२}$. $४p^{४}$.

Te—टेल्यूरियम (५२)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$. $३d^{१०}$. $४s^{२}$. $४p^{६}$. $४d^{१०}$. $५s^{२}$. $५p^{४}$.

Po—पोलोनियम (८४)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$. $३d^{१०}$. $४s^{२}$. $४p^{६}$. $४d^{१०}$. $४f^{१४}$. $५s^{२}$. $५p^{६}$. $५d^{१०}$. $६s^{२}$. $६p^{४}$.

Cr—क्रोमियम (२४)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$. $३d^{५}$. $४s^{१}$.

Mo—मॉलिबडीनम (४२)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$. $३d^{१०}$. $४s^{२}$. $४p^{६}$. $४d^{५}$. $५s^{१}$.

W—टंगसटन (७४)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$. $३d^{१०}$. $४s^{२}$. $४p^{६}$. $४d^{१०}$. $४f^{१४}$. $५s^{२}$. $५p^{६}$. $५d^{४}$. $६s^{२}$.

U—यूरेनियम (९२)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$. $३d^{१०}$. $४s^{२}$. $४p^{६}$. $४d^{१०}$. $४f^{१४}$. $५s^{२}$. $५p^{६}$. $५d^{१०}$. $६s^{२}$. $६p^{६}$. $६d^{४}$. $७s^{२}$.

इस उपक्रम से यह स्पष्ट है कि आक्सीजन, गन्धक, सेलीनियम और टेल्यूरियम के बाह्यतम कक्ष में ६ ऋणाणु $s^2 p^4$ स्थिति के हैं। क्योंकि p—उपकक्ष में अधिक से अधिक ६ ऋणाणु आ सकते हैं, अतः इन तत्त्वों की संयोज्यता ६ − ४ = २ है।

क्रोमियम, मॉलिबडीनम, टंगस्टन और यूरेनियम के बाह्यतम उपकक्ष में स्थिति s^1 या s^2 है। इसके पहले के उपकक्ष में s^2 p^6 d^5, अथवा s^2 p^6 d^4 स्थिति है इसलिये इनके कई प्रकार के ऑक्साइड होते हैं, जिनकी संयोज्यतायें भी अनेक हैं।

इस अध्याय में हम केवल ऑक्सीजन और ओज़ोन का विवरण देंगे। अगले अध्याय में गन्धक के यौगिकों का उल्लेख रहेगा। अन्य अध्यायों में हम इन तत्त्वों के समानान्तर गुणों की तुलनात्मक विवेचना भी करेंगे।

ऑक्सीजन, O
[Oxygen]

ऑक्सीजन का आविष्कार वैज्ञानिक जगत् की एक महत्त्वपूर्ण घटना है। यदि इसका आविष्कार न होता तो रसायन शास्त्र, भौतिक विज्ञान और जीवविज्ञान इन तीनों का ही विकास न हो सकता, और जीवन के अनेक आवश्यक रहस्य अनुद्घाटित ही रह जाते। सत्रहवीं शताब्दी में बॉयल (Boyle) और हूक (Hooke) के प्रयोगों ने सिद्ध कर दिया कि हवा का एक अंश ऐसा है जिस पर पदार्थों का जलना, और श्वास का चलना निर्भर है। हूक और मेयो (Mayow) ने स्पष्ट

चित्र १०२—जॉसेफ प्रीस्टले

बताया कि जलना, श्वास लेना और धातुओं का जारण ये तीनों हवा के एक महत्त्वपूर्ण अंश पर ही निर्भर हैं। मेयो ने यह भी देखा कि हवा में यह वही गैस है जो शोरे को गरम करने पर मिलती है। उसने इसका नाम "स्पिरिटस नाइट्रो एरियस" (Spiritus nitro-aereus) रक्खा। मेयो यदि इस गैस को पृथक् इकट्ठा कर सकता, तो उसे ही हम आज ऑक्सीजन का आविष्कारक कहते। उस समय रासायनिक जगत् में जो फ्लोजिस्टन-सिद्धान्त चल पड़ा था उसने इस गैस के महत्त्व को समझने में बाधा ही डाली।

ऑक्सीजन के आविष्कार का श्रेय शीले (१७७१-७३) (Scheele) को है। सन् १७७४ में प्रीस्टले (Priestley) ने भी स्वतंत्र रूप से इसका आविष्कार किया था। उसने इसका नाम "डिफ्लोजिस्टिकेटेड एयर" (dephlogisticated air) रक्खा था। प्रीस्टले ने आतशी शीशे की सहायता से मरक्यूरिक ऑक्साइड को गरम करके इसे तैयार किया था। शीले और प्रीस्टले दोनों इस बात को जानते थे, कि यह गैस वही है जो हवा में विद्यमान है। पर ये व्यक्ति भी फ्लोजिस्टन-वाद से इस प्रकार प्रभावित थे कि इस गैस के महत्व को न समझ पाये।

चित्र १०३—लेव्वाज़िये

सन् १७७२ में फ्रांस के प्रसिद्ध रसायनज्ञ लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने यह स्पष्ट सिद्ध किया कि पदार्थों के जलने, या धातुओं के निस्तापन या जारण एंव श्वास प्रक्रिया, तीनों का एक ही अभिप्राय यह है कि ऑक्सीजन से संयुक्त होना। लेव्वाज़िये ने यह भी सिद्ध किया कि जब धातुओं का हवा में निस्तापन या जारण किया जाता है तो धातुओं के भार में वृद्धि हो जाती है। लेव्वाज़िये की विचार धारा ही उलझी रह जाती यदि उसके सामने प्रीस्टले के प्रयोग न होते। लेव्वाज़िये ने प्रीस्टले के कार्य्य का व्यक्त रूप से ऋण तो स्वीकार न किया—वह स्वयं ऑक्सीजन के आविष्कार का श्रेय लेना चाहता था, पर यह ठीक है कि ऑक्सीजन के साथ उसने बहुत से प्रयोग किये; और इस नई गैस के महत्त्व को उसने ही पहली बार जाना।

उसने सीमित हवा में (भभके या रिटॉर्ट) पारे को गरम किया। पारे का कुछ भाग हवा के एक अंश से संयुक्त हो गया। जो हवा का अंश शेष रह गया, वह ऐसा था जो वस्तुओं के जलने में सहायक न था। इसका नाम एज़ोट या नाइट्रोजन रक्खा गया। हवा एज़ोट और ऑक्सीजन का मिश्रण सिद्ध हुई।

ऑक्सीजन बनाने की विधियाँ—ऑक्सीजन बनाने की अनेक विधियाँ हैं, जिनमें से कुछ की ओर संकेत यहाँ किया जाता है—

(१) कुछ धातुओं के ऑक्साइड केवल गरम करने पर ऑक्सीजन दे डालते हैं, जैसे पारा, चाँदी, सोना और प्लैटिनम वर्ग की धातुओं के—

$$2HgO = 2Hg + O_2$$
$$2Ag_2O = 4Ag + O_2$$

(२) कुछ परौक्साइड और द्विऑक्साइड भी गरम करने पर ऑक्सीजन देते हैं—

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$
$$2BaO_2 = 2BaO + O_2$$
$$2PbO_2 = 2PbO + O_2$$
$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

मैंगनीज द्विऑक्साइड को लोहे की नली में रक्ततप्त करने पर ऑक्सीजन आसानी से निकलता है। यदि इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय, तो सापेक्षतः निम्न तापक्रम पर ही ऑक्सीजन निकलने लगेगा—

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

(३) पानी के विद्युत् विच्छेदन से ऐनोड पर ऑक्सीजन मिलता है—

$$2H_2 \leftarrow 2H_2O \rightarrow O_2$$

कैथोड ऐनोड

$$H_2 \leftarrow H^+ \leftarrow 2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^- \rightarrow OH^-$$
$$\rightarrow 4OH = 2H_2O + O$$

कैथोड ऐनोड

(४) यदि उबलते हुये पानी में क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय और फिर इस गैस को एक रक्ततप्त सिलिका नली में (जिसमें चीनी मिट्टी के टुकड़े भरे हों) प्रवाहित करें, तो पानी का हाइड्रोजन क्लोरीन से संयुक्त हो जायगा और ऑक्सीजन मुक्त हो जायगा—

$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$$

गैसों के मिश्रण को कास्टिक सोडा के विलयन में प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर क्लोरीन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का शोषण हो जाता है, और शुद्ध ऑक्सीजन बच रहता है।

(५) **पोटैसियम नाइट्रेट** को ऊँचे तापक्रम पर गरम करने पर पोटैसियम नाइट्राइट बनता है, और ऑक्सीजन मुक्त होता है—

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

(६) **पोटैसियम क्लोरेट** के मणिभों को गरम किया जाय तो ३५७° पर यह पिघलते हैं, और फिर ३८०° तक कठोर काँच की फ्लास्क में गरम करने पर ये ऑक्सीजन दे डालते हैं—

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \text{ ...(क)}$$

वस्तुतः प्रतिक्रिया में पहले **पोटैसियम परक्लोरेट** बनता है, जो और गरम होने पर ऑक्सीजन देता है—

$$\left.\begin{array}{l} 4KClO_2 = 3KClO_4 + KCl \\ KClO_4 = KCl + 2O_2 \end{array}\right\} \text{....(ख)}$$

बहुधा (क) और (ख) प्रतिक्रियायें साथ साथ चलती हैं। इन दोनों के अतिरिक्त अति उच्च तापक्रम पर एक तीसरी प्रतिक्रिया भी होती है—

$$4KClO_3 = 2K_2O + 2Cl_2 + 5O_2 \text{ ....(ग)}$$

यदि पोटैसियम क्लोरेट में सोडियम क्लोरेट भी मिला लिया जाय, तो कम तापक्रम तक गरम करने पर ही ऑक्सीजन मिल जायगा।

पोटैसियम क्लोरेट में मैंगनीज द्विऑक्साइड मिला कर गरम करने पर
ोर आसानी से ऑक्सीजन बनता है। इस विधि में द्रवणांक से नीचे ही
ोरेट ऑक्सीजन दे डालता है। साधारणतया मैंगनीज़ द्विऑक्साइड
ेरक (catalyst) का काम करता है।* प्रयोगशाला में इसी विधि से
ऑक्सीजन तैयार करते हैं। ध्यान रखना चाहिये कि मैंगनीज द्विऑक्साइड
ं कोयला न मिला हो, नहीं तो विस्फोट हो जायगा।

(७) **पोटैसियम द्विक्रोमेट** को यदि ज़ोर से गरम किया जाय तो
ऑक्सीजन मिलता है।

$$4K_2Cr_2O_7 = 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट को फ्लास्क में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ
गरम करने पर भी ऑक्सीजन निकलता है--विलयन का लाल रंग हरा
पड़ जायगा—

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O \quad \times 2$$
$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 3O \quad \times 2$$

$$K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4$$
$$= 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O + 3O_2$$

क्रोमियम त्रिऑक्साइड भी सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम
करने पर ऑक्सीजन देता है—

$$4CrO_3 + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3O_2$$

(८) यदि ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण), CaO_2Cl_2, को
लेई सा बनाया जाय और फिर इसमें कोबल्ट या निकेल क्लोराइड के
विलयन की दो चार बूंदें छोड़ कर ७५° तक गरम किया जाय, तो ऑक्सी-
जन शीघ्रता से निकलेगा।

---

* संभवतः प्रतिक्रिया में पहले परमैंगनेट बनता है, जो गरम करने पर
आसानी से ऑक्सीजन देता है—

$$2KClO_3 + 2MnO_2 = 2KMnO_4 + Cl_2 + O_2$$
$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$
$$K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + MnO_2 + O_2$$

मैंगनीज द्विऑक्साइड जो बना, इसी प्रकार की शृंखला फिर आगे
चलाता है।

$$CaO_2Cl_2 = CaCl_2 + O_2$$

कोबल्ट क्लोराइड बीच में मध्यस्थ का काम निम्न प्रकार करता है—

(क) ब्लीचिंग पाउडर में जो मुक्त चूना होता है, उसके साथ—

$$CoCl_2 + Ca(OH)_2 = CoO + CaCl_2 + H_2O$$

(ख) कोबल्ट ऑक्साइड ब्लीचिंग पाउडर के योग से कोबल्ट द्विऑक्साइड देता है।

$$2CoO + CaO_2Cl_2 = 2CoO_2 + CaCl_2$$

(ग) कोबल्ट द्विऑक्साइड गरम होने पर फिर कोबल्ट ऑक्साइड देता है, और ऑक्सीजन मुक्त हो जाता है—

$$2CoO_2 = 2CoO + O_2$$

यह शृंखला इसी प्रकार चलती रहती है।

(९) उबलते कास्टिक सोडा के विलयन में कुछ बूँदें कोबल्ट या निकेल क्लोराइड के विलयन की डाल दी जायँ, और फिर क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो भी ऑक्सीजन निकलेगा। यह प्रतिक्रिया ब्लीचिंग पाउडर वाली प्रतिक्रिया के समान है—

$$4NaOH + 2Cl_2 = 4NaCl + 2H_2O + O_2$$

(१०) **पोटैसियम परमैंगनेट** के मणिभ गरम करने पर ऑक्सीजन देते हैं—

$$2KMnO_4 = \underset{\text{मैंगनेट}}{K_2MnO_4} + MnO_2 + O_2$$

यदि परमैंगनेट को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय तो उग्र विस्फोट होता है। यदि परमैंगनेट के विलयन को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड से आम्ल कर लिया जाय और फिर इसमें हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन छोड़ें तो ऑक्सीजन बड़ी सरलता से निकलता है। परमैंगनेट का लाल विलयन नीरंग पड़ जायगा—

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

ऑक्सीजन बनाने को व्यापारिक विधि—व्यापारिक मात्रा में ऑक्सीजन या तो हवा से बनाया जाता है, या पानी के विद्युत् विच्छेदन से। हवा से ऑक्सीजन प्राप्त करने की दो विधियाँ हैं—ब्रिन (Brin) विधि, (२) हवा के द्रवीभवन से।

ब्रिन विधि—सन् १८२५ में बूसिंगौल्ट (Boussingault) ने यह देखा कि यदि बेरियम ऑक्साइड, BaO, को पोर्सिलेन की नली में मध्यम रक्त-तप्त-किया जाय तो यह हवा से ऑक्सीजन ग्रहण करने योग्य बन जाता है—

$$2BaO + O_2 = 2BaO_2$$

बेरियम ऑक्साइड ऑक्सीजन लेकर बेरियम परौक्साइड, BaO_2, बन जाता है। यदि यह परौक्साइड अब तीव्र रक्ततप्त किया जाय, तो इसमें से फिर ऑक्सीजन निकल जाता है।

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2$$

अतः तापक्रम की दृष्टि से निम्न प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है—

$$2BaO_2 \rightleftharpoons 2BaO + O_2$$

यदि हवा में कार्बन द्विऑक्साइड हो (जैसे कि बहुधा होता है), तो बेरियम ऑक्साइड थोड़ी देर में निम्न प्रतिक्रिया के कारण निष्क्रिय हो जायगा—

$$BaO + CO_2 = BaCO_3$$

यदि प्रतिक्रिया काँच की नली में की जाय तो बेरियम सिलिकेट बनने के कारण भी निष्क्रियता आ जाती है—

$$BaO + SiO_2 = BaSiO_3$$

बूसिंगौल्ट (Boussingault) के इन प्रयोगों का उपयोग ब्रिन ने ऑक्सीजन के व्यापार में किया। उसने लोहे के भभके का उपयोग किया, और शुद्ध हवा ली। उसने यह देखा कि एक ही तापक्रम पर दोनों उत्क्रमणीय प्रतिक्रियायें की जा सकती हैं, यदि बेरियम ऑक्साइड द्वारा ऑक्सीजन ग्रहण करते समय हवा का दाब दो वायुमंडल हो, और परौक्साइड के विच्छेदन पर दाब पारे का २ इंच हो। लोहे के भभके ऊर्ध्व-दिग् (vertical) रक्खे जाते हैं। और इन्हें गैस द्वारा तप्त भट्ठी में ७००° पर रक्खा जाता है।

सन् १९०२ तक ब्रिन विधि का विशेष उपयोग किया जाता था पर अब तो ऑक्सीजन द्रव हवा से प्राप्त होता है।

हवा का द्रवीभवन—सन् १८६९ में एण्ड्रूज (Andrews) ने यह मालूम किया कि कोई भी गैस तब तक द्रवीभूत नहीं हो सकती, जब तक कि इसका तापक्रम एक विशेष तापक्रम से कम न हो। इस तापक्रम को

चरम तापक्रम (critical temperature) कहते हैं। सभी गैसों का अपना अलग विशेष चरम तापक्रम है। यदि गैस चरम तापक्रम पर हो, या इससे नीचे के तापक्रम पर, तो केवल दाब बढ़ा कर गैस का द्रवीभवन हो जाता है। चरम तापक्रम पर कम से कम कितने दाब पर गैस द्रवीभूत होगी, उस दाब को **चरम दाब** (critical pressure) कहते हैं। हवा का चरम तापक्रम इतना नीचा है कि साधारण द्रावण मिश्रण द्वारा इस तक नहीं पहुँच सकते। इसीलिये हवा को, और इसी के समान हाइड्रोजन आदि गैसों को **स्थायी गैस** कहा जाता था। सन् १८७७ में पिक्टे (Pictet) और कैलेटे (Cailletet) ने इन स्थायी गैसों को द्रवीभूत करने में सफलता पायी।

चित्र १०४—पिक्टे का यंत्र

चित्र १०५—कैलेटे का यंत्र

यदि गैस को खूब संकुचित किया जाय तो यह गरम हो उठती है। इस संकुचित गरम गैस को यदि ठंढा कर लिया जाय, और फिर एक दम वाल्व खोल कर फैलने दिया जाय, तो प्रसारण होने के अवसर पर गैस बहुत ठंढी हो जाती है। यह गैस इतनी ठंढी पड़ जाती है कि यह द्रवीभूत होने के योग्य बन जाती है। सन् १८६५ में इन सिद्धान्तों के आधार पर इंगलैंड में हैम्पसन (Hampson) ने और जर्मनी में लिंडे (Linde) ने बहुत सी हवा द्रवीभूत करने की योजना तैयार की।

जूल (Joule) और केल्विन (Kelvin) ने यह देखा कि यदि दाब पर स्थित संकुचित गैस एक छेद द्वारा किसी दूसरी गैस (जैसे हवा) में निकाली जाय, तो इसमें से निकलते समय संकुचित गैस दूसरी गैस से गरमी ले लेगी, और यह दूसरी गैस कुछ ठंढी पड़ जायगी। ताप के इन विनिमय सिद्धान्त का उपयोग हैम्पसन ने अपने यंत्र में किया। एक गैस दूसरी संकुचित गैस के संपर्क में आकर कितनी ठंढी पड़ती है, यह निम्न सूत्र से मालूम होता है—

$$\text{ठंढे होने का परिमाण } (^\circ c) \text{ में} = \frac{\text{दाबों का अन्तर (वायुमंडल में)}}{४} \times \left(\frac{२७३}{\text{ता}_1}\right)^२$$

इसमें प्रसारण से पूर्व हवा का परम तापक्रम ता_1 है।

मान लो कि ०°c पर की हवा १०० वायुमंडल दाब पर है। इसे १ वायुमंडल के दाब तक प्रसारित किया, तो दाब का अन्तर = १००–१ = ९९

अतः तापक्रम में कमी $= \frac{९९}{४} \times \left(\frac{२७३}{३}\right)^२ = २४\cdot७^\circ$ अर्थात् हवा का तापक्रम–२४.७° हो जायगा।

अब यदि इस—२४·७° की हवा से संकुचित हवा के सिलेंडर को ठंढा कर लिया जाय, तो इसका तापक्रम भी—२४.७° के लगभग हो जायगा। अब यदि इस तापक्रम पर की संकुचित गैस को फिर प्रसारित किया जाय, तो तापक्रम $\frac{९९}{४} \times \left(\frac{२७३}{२७३\text{-}२४.७}\right)^२$ इतना और कम हो जायगा। यदि इस श्रृंखला को और आगे चलाया जाय इतना अधिक तापक्रम कम हो जायगा जिसमें हवा द्रवीभूत हो सकती है।

द्रव वायु बनाना—ऊपर दिये गये सिद्धान्त के आधार पर वायु को द्रवीभूत करने के अनेक यंत्र बने हैं, जिनमें से एक का उल्लेख नीचे किया जाता है। (चित्र १०९)

वायु को पहले धूल, कार्बन द्विऑक्साइड और जलकणों से मुक्त कर लेते हैं। इसे फिर पम्प (क) द्वारा २०० वायुमंडल दाब पर कर लेते हैं। संकोचन से उत्पन्न गरमी एक शीतक (ख) में सोख ली जाती है, जिसमें ठंढा पानी निरन्तर बढ़ता रहता है। ठंढी की हुई संकुचित हवा अब ग वेश्म में प्रविष्ट होती है। इस वेश्म (Chamber) में ताँबे की दो समकेन्द्रक

चित्र १०६—द्रव वायु बनाना

नलिकायें होती हैं। हवा भीतर वाली नलिका में बह कर जब वाल्व-घ तक पहुँचती है, इस स्थान पर एक छोटे छेद में होकर इसे बन्द वेश्म 'च' में घुसना पड़ता है। हीन दाब होने के कारण हवा में यहाँ प्रसरण होता है, और हवा ठंढी पड़ जाती है। यहाँ से ठंढी हवा बाहर वाली नलिका "छ" में होती हुई ऊपर चढ़ती है, और पम्प "क" में पहुँच जाती है। इस बाहर वाली नलिका में होकर जब ठंढी हवा ऊपर चढ़ती है, तो यह भीतर की नलिका को और ठंढा कर देती है, और फिर यह हवा वाल्व में से निकल कर जब वेश्म—च में प्रसृत होती है, यह और भी अधिक ठंढी हो जाती है। बाहरी नलिका से हवा जब फिर पम्प में पहुँचती है, तो फिर यही क्रम दोहराया जाता है। फलतः यह हवा इतनी ठंढी पड़ जाती है, कि भीतरी नलिका में द्रव बन जाती है। यह द्रव च—वेश्म में इकट्ठा होने लगता है, और इसे डीवार-फ्लास्क में (चित्र १०८) भरा जा सकता है।

क्लौडे-लिंडे यंत्र—(१) इस यंत्र में हवा को पहले चूने या कॉस्टिक सोडा के विलयन में प्रवाहित करके कार्बन द्विऑक्साइड से मुक्त कर लेते हैं। फिर **संकोचक** (compressor) द्वारा हवा ३० वायुमंडल दाब तक संकुचित कर ली जाती है। संकोच होने के कारण हवा गरम हो उठती है। इसे ठंढे पानी के प्रवाह से १५° तक के निकट ले आते हैं।

(२) अब इस हवा को ताप-विनिमायक (heat interchanger) में प्रवाहित करते हैं। इस विनिमायक में सम-केन्द्रक नालियाँ होती हैं। एक नली में होकर हवा प्रवाहित होती है, और दूसरे में यंत्र से बाहर निकलता हुआ अति ठंढा नाइट्रोजन या ऑक्सीजन। इसकी ठंढक से हवा की नमी (पानी) जम जाती है।

(३) अब इस संकुचित हवा से प्रसारण-इंजिन चलाया जाता है जिसका संबंध एक डायनेमो से भी होता है। प्रसारण के समय हवा का दाब ३० वायुमंडल से गिर कर ४ वायुमंडल तक हो जाता है। इस अवसर पर हवा का तापक्रम बहुत गिर (द्रवणांक के निकट तक) जाता है (जो ताप विसर्जित होता है उससे इंजिन चलता है)।

(४) ठंढी हवा फिर लिंडे-ऑक्सीजन स्तंभ में ले जायी जाती है। जिस समय हवा नीचे से ऊपर के स्तंभ में अनेक प्लेटों में होकर चढ़ती है, स्तंभ में ऊपर से नीचे की ओर ऑक्सीजन सम्पन्न द्रवीभूत हवा चूती रहती है। भीतर आने वाली हवा के संपर्क से द्रव वायु का कुछ अंश वाष्पीभूत होता है, क्योंकि नाइट्रोजन का क्वथनांक (–१९५°) ऑक्सीजन के क्वथनांक (–१८२.९°) से नीचा है; अतः पहले नाइट्रोजन वाष्पीभूत होता है, और जो द्रव हवा बच रही उसमें पहले की अपेक्षा अधिक ऑक्सीजन हो जाता है। इस प्रकार द्रव हवा में ५०-६० प्रतिशत ऑक्सीजन कर लिया जाता है। स्तंभ के नीचे के भाग में यह इकठ्ठा हो जाता है।

अब जो हवा नीचे से ऊपर को आ रही थी, वह द्रव वायु के सम्पर्क में आकर कुछ अंश तक द्रवीभूत होने लगती है। इस क्रिया में पहले ऑक्सीजन द्रवीभूत होता है क्योंकि इसका क्वथनांक नाइट्रोजन के क्वथनांक से ऊँचा है। फल यह होता है कि भीतर आने वाली हवा का लगभग सभी ऑक्सीजन (९९%) द्रवीभूत हो जाता है। इस हवा में जो अब ९९% नाइट्रोजन बचा वह भी एक दूसरे स्थल पर आगे चल कर द्रवीभूत हो जाता है।

(५) यह द्रव नाइट्रोजन (जिसमें १% ऑक्सीजन है), फिर स्तम्भ के ऊपर भाग में पहुँचाया जाता है, और फिर नीचे की ओर चुआया जाता है। यह जब भीतर आने वाली हवा के संपर्क में आता है, तो फिर ताप-विनिमय होता है, और सर्वथा शुद्ध नाइट्रोजन ही वाष्पीभूत होता है।

(६) स्तंभ के नीचे के भाग में जो ५०-६० प्रतिशत ऑक्सीजन इकठ्ठा हुआ था, वह स्तंभ में आधी दूर तक ऊपर चढ़ाया जाता है। यहाँ इसका सभी नाइट्रोजन वाष्पीभूत हो जाता है, और इसका ऑक्सीजन अलग स्थान पर द्रवीभूत हो जाता है और इसे इकठ्ठा करते हैं।

यह क्रम इसी प्रकार चलता रहता है।

ऑक्सीजन बनाने की अन्य विधियाँ—(१) १८६६ में

टेस्सी डु मोटे (Tessie du Motay) ने यह देखा कि यदि भभकों में कास्टिक सोडा और मैंगनीज़ द्विऑक्साइड का मिश्रण मध्यम रक्ततप्त किया जाय और फिर इस पर वायु प्रवाहित की जाय तो **सोडियम मैंगनेट** बनता है--

$$4NaOH + 2MnO_2 + O_2 \text{ (हवा)} = 2Na_2 MnO_4 + 2H_2O$$

अब यदि तापक्रम बढ़ा कर चटक रक्ततप्त कर दिया जाय और ऊपर से भाप प्रवाहित की जाय, तो ऑक्सीजन निकलने लगता है—

$$2Na_2MnO + 2H_2O = 2MnO + 4NaOH + O_2$$

मानो तापक्रम की अपेक्षा से दोनों प्रतिक्रियायें उत्क्रमणीय हैं। फिर तापक्रम कम करके हवा प्रवाहित करते हैं, फिर मैंगनेट बनता है, तापक्रम फिर बढ़ा कर भाप प्रवाहित करते हैं, ऑक्सीजन मुक्त हो जाता है और यह क्रम चलता रहता है।

चित्र १०७—सर जेम्स डीवार

एक समय था कि पेरिस में इस विधि से हवा से ऑक्सीजन पृथक् किया जाता था। पर अब इस विधि का उपयोग नहीं करते हैं।

(२) सन् १८८६ में कैसनर (Kassner) ने यह देखा कि यदि खड़िया मिट्टी और लिथार्ज (PbO) के मिश्रण पर ६००° पर हवा प्रवाहित की जाय, तो कैलसियम प्लंबेट, Ca_2PbO_4, बनता है।

$$4CaCO_3 + 2PbO + O_2 \text{ (हवा)} = 2Ca_2PbO_4 + 4CO_2$$

अब यदि तापक्रम ८००°–१००° तक गिराया जाय, और भट्टी में से निकली हुई आर्द्र गैसों को (जिनमें मुख्यतः CO_2 होता है) इस पर से प्रवाहित करें, तो लेड परौक्साइड बनता है—

$$2Ca_2PbO_4 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + PbO_2$$

अब यदि लेड परौक्साइड को ५००° तक गरम करें तो ऑक्सीजन मुक्त हो जावेगा—

$$2PbO_2 = 2PbO + O_2$$

यह विधि व्यवहार-योग्य नहीं है।

(३) ग्रैहेम (Graham) ने यह देखा कि ऐसी रबर में से जो वल्केनाइज़ न हुई हो, ऑक्सीजन नाइट्रोजन की अपेक्षा २½ गुने वेग से निकलता है। अतः ऐसी रबर के थैले में से पारद-पम्प द्वारा हवा निकाली जाय तो बाहर निकली हुई हवा में ४२% के लगभग ऑक्सीजन हो जाता है (जिसमें जलती हुई चिनगारी सुलग उठती है)

ऑक्सीजन के गुण—ऑक्सीजन नीरंग, निर्गन्ध और निःस्वाद गैस है। द्रव ऑक्सीजन में हलकी सी नीलिमा होती है। द्रव ऑक्सीजन वायुमंडल के दाब पर –१८३° पर उबलता है। द्रव हाइड्रोजन की सहायता से इसे ठोस जमाया जा सकता है। ठोस ऑक्सीजन का रंग नील-श्वेत होता है, और इसका द्रवणांक—२१९° है। यह स्पष्टतः अनुचुम्बकीय (paramagnetic) है।

ऑक्सीजन पानी में बहुत कम घुलता है। २०° पर पानी के १०० आयतन में इसके ३ आयतन घुलते हैं। पर इतना कम घुला हुआ ऑक्सीजन ही जलजीवों के जीवन के लिए काफ़ी है। पिघली हुई चांदी में ऑक्सीजन विलेय है।

चित्र १०८—डीवार फ्लास्क

यदि ऊँचे तापक्रम तक गरम किया जाय तो ऑक्सीजन का थोड़ा सा विघटन हो जाता है—

$$O_2 \rightleftharpoons 2O$$

मूक (निःशब्द) विद्युत् विसर्ग के संपर्क से ऑक्सीजन ओज़ोन, O_3, में परिणत हो जाता है

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$$

निष्क्रिय गैसों, हैलोजनों, चांदी, सोना और कुछ प्लैटिनम धातुओं को छोड़कर शेष सभी तत्त्वों से ऑक्सीजन सीधे संयुक्त हो जाता है, एक या अनेक प्रकार के ऑक्साइड, बनते हैं—

$2Cu + O_2 = 2CuO +$ ३७.७ केलॉरी

$S + O_2 = SO_2 +$ ६६.६ केलॉरी

$4P + 5O_2 = P_4O_{10} +$ ७३०.६ केलॉरी

$4Na + O_2 = 2Na_2O$

इनमें कुछ के साथ संयोग इस उग्रता के साथ होता है कि तत्त्व जलने लगते हैं। यह तब होता है, जब प्रतिक्रिया में प्रादुर्भूत ताप काफी अधिक हो, और यह ताप शीघ्र वेग से निकला हो। ताँबे में यह ताप कम है, और धीरे धीरे प्रादुर्भूत होता है। अतः तांबा ऑक्सीजन में जलता नहीं है, धीरे धीरे इसका ऑक्साइड बनता है। सोडियम, मेगनीशियम आदि तत्त्वों में गरमी अधिक और शीघ्र प्रादुर्भूत होती है।

सफेद फॉसफोरस साधारण तापक्रम पर ही ऑक्सीजन से संयुक्त होता रहता है और त्रिऑक्साइड बनता है—

$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$

बहुत से-अस यौगिक भी ऑक्सीजन का ग्रहण करके-इक बन जाते हैं, जैसे सजल फेरस ऑक्साइड से फेरिक ऑक्साइड—

$$2Fe(OH)_2 + H_2O + O = 2Fe(OH)_3$$

इसी प्रकार नाइट्रिक ऑक्साइड से नाइट्रोजन परौक्साइड बनता है—

$2NO + O_2 = 2NO_2$

सोडियम पायरोगैलेट (कास्टिक सोडा और पायरोगैलोल का मिश्रण) बहुत शीघ्र ऑक्सीजन शोषित करता है, और काला पड़ जाता है।

ऑक्सीजन के योग से अनेक यौगिकों के साथ महत्वपूर्ण प्रतिक्रियायें होती हैं जिनका उल्लेख यथा-स्थान किया गया है।

ऑक्सीजन के आधार पर ही हमारा जीवन निर्भर है। हमारे शरीर में सूची-नलिकाओं में होकर प्रति मिनट ५–२५ लिटर तक रुधिर प्रवाहित होता रहता है। हमारे फेफड़ों में ३ लिटर के लगभग हवा रहती है, जो श्वास प्रतिक्रिया द्वारा बदलती रहती है। रुधिर में जितनी मात्रा कार्बन द्विऑक्साइड की होगी, उसी के अनुसार साँस लेने की

आवश्यकता पड़ेगी। कसरत करते समय शरीर में उपचयन शीघ्रता से होता है, और भोजन आदि से कार्बन द्विऑक्साइड ज्यादा पैदा होता है। इस प्रकार रुधिर में कार्बन द्विऑक्साइड की मात्रा बढ़ जाती है। इसे कम करने के लिए ही हमें जोर जोर से सांसें लेनी पड़ती हैं।

रुधिर में एक कार्बनिक संकीर्ण यौगिक **हीमोग्लोबिन** होता है। यह ऑक्सीजन के योग से **ऑक्सिहीमोग्लोबिन** बन जाता है। यह लाल होता है। इससे संपन्न होकर लाल रुधिर धमनियों से होता हुआ समस्त शरीर में चक्कर लगाता है। शरीर के प्रत्येक अंग को प्रति मिनट प्रति ग्राम के हिसाब से ३–१० मिलीग्राम ऑक्सीजन चाहिये। ऑक्सिहीमोग्लोबिन द्वारा यह ऑक्सीजन उनको प्राप्त होता रहता है। ऑक्सीजन दे डालने के बाद यह रुधिर प्रणालियों में होता हुआ फिर फेफड़ों में आ जाता है। यह चक्र निरन्तर चलता रहता है।

हवा

$CO_2 \uparrow$ $\downarrow O_2$

फेफड़ा

हीमोग्लोबिन + O_2 = ऑक्सिहीमोग्लोबिन

रुधिर प्रणाली में ↑ | ↓ रुधिर धमनी में हीमो + O

शरीर के अंग में

हीमो + CO_2 ← यौगिक + O_2 = CO_2 + शक्ति ←

ऑक्साइड—तत्त्वों और ऑक्सीजन के योग से जो यौगिक बनते हैं उन्हें ऑक्साइड कहते हैं। इनको सुविधा के लिये निम्न वर्गों में विभाजित किया जा सकता है—

१. शिथिल ऑक्साइड
२. आम्लिक ऑक्साइड
३. भास्मिक ऑक्साइड
४. उभयगुणी ऑक्साइड
५. परौक्साइड
६. संयुक्त ऑक्साइड

(१) **शिथिल ऑक्साइड** (Neutral oxides)—ये वे आक्साइड हैं, जो न तो ऐसिडों से संयुक्त होकर और न क्षारों से संयुक्त होकर लवण बनाते हैं। जैसे पानी (H_2O), कार्बन एकौक्साइड (CO), नाइट्रस ऑक्साइड (N_2O), नाइट्रिक ऑक्साइड (NO).

(२) आम्लिक ऑक्साइड (Acid oxides)—ये वे हैं जो क्षारों से संयुक्त होकर लवण बनाते हैं जैसे कार्बन द्विऑक्साइड, सलफर द्विऑक्साइड आदि—

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$
$$SO_2 + Ca(OH)_2 = CaSO_3 + H_2O$$

ये आम्लिक ऑक्साइड यदि पानी में विलेय हो तो घुल कर अम्ल बनाते हैं—

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO$$

(३) भास्मिक ऑक्साइड (Basic oxides)—ये वे ऑक्साइड हैं जो अम्लों से संयुक्त होकर लवण बनाते हैं—

$$CaO + 2HCl = CaCl_2$$
$$MgO + 2HCl = MgCl_2$$

यदि ये पानी में घुलें, तो इनके विलयन क्षार देते हैं—

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

ये भास्मिक ऑक्साइड सर्वदा धातुओं के ही ऑक्साइड होते हैं। अधातुओं (और उपधातुओं) के ऑक्साइड भास्मिक ऑक्साइड नहीं होते।

(४) उभयधर्मा ऑक्साइड (Amphoteric oxides)—ये वे ऑक्साइड हैं जिनमें आम्लिक और भास्मिक दोनों ऑक्साइडों के गुण होते हैं, अर्थात् वे ऐसिड के योग से भी लवण बनाते हैं, और क्षारों के योग से भी। जैसे ऐल्यूमीनियम, जस्ता या वंग के ऑक्साइड—

$$\left.\begin{array}{l} Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O \\ Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O \\ ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O \end{array}\right\}$$

(५) परौक्साइड (Peroxides)—ये वे हैं जो हलके अम्लों के योग से हाइड्रोजन परौक्साइड देते हैं—

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$$
$$Na_2O_2 + 2HCl = 2NaCl + H_2O_2$$

लेड परौक्साइड या मैंगनीज़ द्विऑक्साइड वस्तुतः परौक्साइड नहीं हैं।

ये कठिनता से अम्लों से प्रतिकृत होते हैं, और प्रतिक्रिया में निम्न ऑक्साइड का लवण और ऑक्सीजन (हाइड्रोक्लोरिक के साथ तो क्लोरीन) मिलता है।

$$2PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O + O_2$$

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

(६) **संयुक्त ऑक्साइड** (Compound oxides)—ये बहुधा दो ऑक्साइडों के संयोग से बने होते हैं, और ऐसिडों के योग से प्रत्येक ऑक्साइड के लवण देते हैं। जैसे $Fe_3O_4 = (FeO + Fe_2O_3)$; $Pb_3O_4 = (2PbO + PbO_2)$; $Mn_3O_4 = (2MnO + MnO_2)$.

$$Fe_3O_4 + 8HCl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$$

ओज़ोन, O_3

[Ozone]

सन् १७८५ में वान मेरम (Van Marum) ने यह देखा कि बिजली की मशीन के निकट की हवा में एक विशेष गन्ध आने लगती है, और इस हवा में रखने पर पारे पर मैल जमने लगता है। सन् १८०१ में विच्छेदन द्वारा जिस समय ऑक्सीजन तैयार किया जा रहा था। (Cruickshank) क्रूकशैंक ने भी इस ऑक्सीजन में इस प्रकार की गन्ध का अनुभव किया। पर इन लोगों ने यह न बताया कि यह गन्ध किसी और गैस के बनने के कारण है। १८४० में शौनबाइन (Schonbein) ने यह बात जानी और नयी गैस का नाम ओज़ोन रक्खा। 'ओज़ो" ग्रीक शब्द है जिसका अर्थ "मैं सूँघता हूँ" है। शौनबाइन ने यह देखा कि यदि आर्द्र वायु में फॉसफोरस का धीमा उपचयन हो, तो भी ओज़ोन बनता है, और उसने यह भी बताया कि ओज़ोन पोटैसियम आयोडाइड विलयन के साथ आयोडीन मुक्त करता है।

समुद्र के तट पर पायी जाने वाली वायु में भी ओज़ोन की कुछ मात्रा होती है। गांवों की हवा में भी थोड़ा सा ओज़ोन होता है। स्पेक्ट्रोस्कोप द्वारा देखा गया है, कि ऊपरी वायुमंडल में भी थोड़ा सा ओज़ोन है। हवा के १०७ भाग में १ भाग से अधिक कभी ओज़ोन नहीं देखा गया। समुद्र के खारी पानी से जो झींसी के रूप में वाष्पीकरण होता है, वही समुद्रस्थ ओज़ोन के बनाने में सहायक होता है, ऐसी कुछ लोगों की धारणा है। ओज़ोन विषैली गैस है। २०००० भाग हवा में यदि १ भाग से अधिक ओज़ोन होगा, तो श्लैष्मिक कला पर इसका दूषित प्रभाव पड़ने लगेगा।

अनेक प्रतिक्रियाओं में जिनमें उपचयन धीरे धीरे हो रहा हो ऑक्सीजन के साथ कुछ ओज़ोन की उत्पत्ति भी होती है। जैसे—

१. फ्लोरीन और पानी के योग से जो ऑक्सीजन बनता है, उसमें ओज़ोन होता है—

$$\left.\begin{array}{l} 2H_2O + 2F_2 = 2H_2F_2 + O_2 \\ 3H_2O + 3F_2 = 3H_2F_2 + O \end{array}\right\}$$

२. सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और बेरियम परौक्साइड की प्रतिक्रिया में ऑक्सीजन के साथ ओज़ोन भी बनता है—

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O + O$$

$$\left.\begin{array}{l} 3O = O_3 \\ 2O = O \end{array}\right\}$$

३. पोटैसियम परमैंगनेट एवं पोटैसियम द्विक्रोमेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया में भी यह कुछ बनता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + O_3$$

४. तप्त मैंगनीज़ द्विऑक्साइड पर ऑक्सीजन प्रवाहित करने पर भी थोड़ा सा ओज़ोन बनता है।

५. अमोनियम परसलफेट को नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करने पर भी यह बनता है—

$$3(NH_4)_2SO_5 = (NH_4)_2SO_4 + O_3$$

जिस समय ऑक्सीजन से ओज़ोन बनता है, निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार ताप का काफ़ी शोषण होता है—

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3 — ६८ \text{ केलॉरी।}$$

इसके अनुसार ३०००° से ऊपर के तापक्रम पर ही ओज़ोन की अधिक मात्रा में बनना संभव है। और होता भी ऐसा ही है पर यदि गरम ऑक्सीजन प्रतिक्रिया के क्षेत्र से तत्क्षण हटा नहीं लिया जायगा, और तत्क्षण ही जब तक इसे ठंढा न कर दिया जायगा, ओज़ोन साधारण तापक्रम तक पहुँचते पहुँचते सब विभाजित हो जायगा।

निःशब्द विसर्ग द्वारा ओज़ोन बनाना—जिस उपकरण में ऑक्सीजन से ओज़ोन बनता है, उसे "ओज़ोनाइजर" या ओज़ोनोत्पादक कहते हैं। ये कई प्रकार के बनाये गये हैं। इनमें सबसे अधिक सुविधाजनक ब्रोडी

(Brodie) का है जो सीमेञ्ज (Siemens, १८५८) के उपकरण का परिवर्द्धित रूप है।

ओज़ोनाइज़र में एक चौड़ी नली के भीतर दूसरी कम चौड़ी नली होती है। दोनों नालियों के बीच में जो रिक्त स्थान होता है, उसमें होकर ऑक्सीजन धीरे धीरे प्रवाहित करते हैं। भीतर की नली में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड या तूतिये का विलयन रहता है। और फिर समस्त उपकरण को उसी द्रव्य के विलयन से भरे बेलन में रखते हैं। एक अच्छे रुमकौर्फ-वेष्ठन (Ruhmkorff coil) के दोनों तार इन दोनों विलयनों में डुबाये जाते हैं। ये विलयन एलेक्ट्रोड (विद्युत् द्वार) का भी काम करते हैं, और ये उपकरण को ठंढा भी रखते हैं। वेष्ठन जिस समय चलाया जाता है, काँच की नलियों के पृष्ठ पर नील-बैज़नी रंग की आभा प्रगट होती है, और सी-सी की सी शीत्कार ध्वनि भी सुनाई देती है। प्रयत्न यह करना चाहिये कि जितना हो सके कम ही चिनगारियाँ निकलें, क्योंकि ये चिनगारियाँ ओज़ोन का विभाजन कर देती हैं। प्रतिक्रिया में जो ओज़ोन बनता है वह काँच की नलियों द्वारा यथेष्ट स्थान पर ले जाया जाता है। यह ध्यान रखना चाहिये कि उपकरण में ओज़ोन के संपर्क में आने वाले समस्त जोड़ घिसे काँच के, पैराफिन मोम के या साधारण कार्ग के हों। रबर को ओज़ोन बहुत शीघ्र खा जाता है।

चित्र १०६—सीमेञ्ज ओज़ोनाइज़र

शुद्ध ऑक्सीजन न लेकर हवा से भी ओज़ोन बनाया जा सकता है, पर ऐसी स्थिति में ओज़ोन की कम मात्रा बनती है और ओज़ोन के साथ नाइट्रोजन पंचौक्साइड की अशुद्धि भी मिली रहती है।

यदि ऑक्सीजन को ०° तक ठंढा कर लिया जाय, और शक्तिशाली वेष्ठन का उपयोग किया जाय, और चिनगारियाँ निकलने ही न दी जायं, तो लगभग २५% ऑक्सीजन ओज़ोन में परिणत किया जा सकता है।

ओज़ोन का सूत्र—ओज़ोन का सूत्र निश्चित करने में काफ़ी कठिनाई रही, क्योंकि न तो यह शुद्ध रूप में बहुत दिनों तक तैयार किया जा सका, और न देर तक बिना विभक्त हुये रह ही सकता है।

ओज़ोन मिश्रित ऑक्सीजन को गरम करने पर केवल ऑक्सीजन ही मिला, जिससे स्पष्ट है कि ओज़ोन में ऑक्सीजन के अतिरिक्त और कुछ नहीं है। अतः इसका सूत्र Oय हुआ।

ओज़ोन का स्पष्ट सूत्र निश्चित करने में इस बात से सहायता मिली कि तारपीन का तेल ओज़ोन को पूर्णतः शोषित कर लेता है। नीचे दिये हुये न्यूथ (Newth, १८९६) के उपकरण द्वारा (चित्र ११०) ओज़ोन का संगठन मालूम किया जा सकता है। बाहरी और भीतरी नली के बीच के रिक्त स्थान में हवा ली जाती है। भीतरी नली में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड है। बाहरी और भीतरी नली में एक स्थान पर थोड़ा सा कटियादार स्थान है जिसमें तारपीन तेल से भरी एक बन्द छोटी सी नली फँसाकर रख दी जाती है। सारे उपकरण को एक दूसरे पात्र में जिसमें हलका सलफ्यूरिक ऐसिड होता है, रक्खा जाता है। इस पात्र के अम्ल में और भीतरी नली के अम्ल में बिजली के तार डुबो दिये जाते हैं। उपपादन वेष्टन (induction coil) से इन तारों का सम्बन्ध कर दिया जाता है। निःशब्द विसर्ग के प्रवाहित होने पर हवा का कुछ अंश ओज़ोन बन जाता है। अतः संकोच आरम्भ होता है, और U नली (चुल्लि-नली) में सलफ्यूरिक ऐसिड बायीं ओर को ऊपर उठता है। मान लो कि "न" सेण्टीमीटर उठा। तारपीन की नली अब तोड देते हैं। तारपीन के

चित्र ११०—ओज़ोन की रचना

तेल में ओज़ोन शोषित हो जाता है, और इसलिये अब कुछ और संकोच हुआ। मान लो कि "म" सेण्टीमीटर के बराबर। इससे स्पष्ट है कि जब "म" सें० मी० के तुल्य ओज़ोन बनता है, तो आयतन में "न" से० मी० के तुल्य संकोच होता है।

प्रयोग में यह देखा गया कि "म" "न" का सदा दुगुना है। म = २ न यदि ओज़ोन का सूत्र Oय है तो—

$$२Oय = यO_2.$$

अर्थात् ऑक्सीजन के य आयतन से ओज़ोन के २ आयतन बनते हैं। अतः आयतन में कमी = य − २। अतः

$$\frac{न}{म} = \frac{य - २}{२}$$

$$पर\ न/म = \frac{१}{२},\ \therefore\ \frac{य - २}{२} = \frac{१}{२},\ अतः\ य = ३$$

इस प्रकार ओज़ोन का सूत्र O_3 हुआ।

ओज़ोन के गुण—साधारणतया १५-२०% प्रतिशत सान्द्रता से अधिक का ओज़ोन नहीं मिलता। ऊँची सान्द्रताओं पर इस गैस में कुछ नीला-सा रंग होता है। द्रव ओज़ोन गहरे बैंगनी नीले रंग का होता है (द्रव ऑक्सीजन के सम्पर्क से यह द्रवीभूत किया जा सकता है)। शुद्ध द्रव ओज़ोन का क्वथनांक −११२.४° है। यह द्रव काफी स्थायी है, पर कार्बनिक अशुद्धियों के योग से इसमें विस्फोट हो जाता है। द्रव ओज़ोन अनुचुम्बकीय है। द्रव हाइड्रोजन के संपर्क से द्रव ओज़ोन ठोस हो जाता है, जिसका द्रवणांक −२४६·७° है। ओज़ोन का चरम तापक्रम −५° है।

गरम होने पर ओज़ोन का विभाजन आरम्भ होता है। ३००° पर क्षण भर में ओज़ोन ऑक्सीजन में परिणत हो जाता है।

$$2O_3 = 3O_2$$

प्रतिक्रिया में विस्फुरण भी होता है।

ऑक्सीजन की अपेक्षा ओज़ोन पानी में अधिक विलेय है। ऐसीटिक ऐसिड, या कार्बन चतुःक्लोराइड में इसका विलयन नीले रंग का होता है। पारे पर ओज़ोन का विशेष प्रभाव पड़ता है—पारे का अर्धेन्दु (meniscus) इसके संपर्क से नष्ट हो जाता है। ऐसा पारा काँच के पृष्ठ पर अच्छी तरह

मृदु (soft iron) वह लोहा है जो आसानी से गलता है, और टूटता नहीं, और चिकना होता है। कुण्ठ लोहा वह है जो हथौड़े से पीटने पर कठिनता से बढ़ता है। जो हथौड़े से पीटने पर टूट जाय, उसे कडारक कहते हैं।

तीक्ष्ण लोहे (cast iron) के छः भेद हैं। इनमें एक प्रकार है और भंग होने पर पारे का-सा चमकता है, और झुकाने पर टूट जाता है। दूसरे प्रकार का लोहा कठिनता से टूटता है और तेज धारवाला है।

कान्तलोहा (magnetic iron) पाँच प्रकार का है—भ्रामक, चुम्बक, द्रावक और रोमकान्त। यह लोहा एक, दो, तीन, चार या पाँच अथवा अधिक मुखवाला होता है, और रंग भी किसी का पीला, किसी का काला या लाल होता है। जो कान्त-लोहा सभी प्रकार के लोहों को घुमा दे, उसे भ्रामक कहते हैं। जो लोहे का चुम्बन करे उसे चुम्बक, जो लोहे को खींचे उसे कर्षक, जो लोहे को एकदम गला दे उसे द्रावक, और जो टूटने पर रोम ऐसा स्फुटित हो जाय, उसे रोमकान्त कहते हैं।

लोहे के जंग को लोहकिट्ट (iron rust) कहते हैं।

वंग (tin) दो प्रकार का होता है—खुरक और मिश्रक।

इसमें से खुरक (white tin) उत्तम है। यह सफेद, मृदु, निःशब्द और स्निग्ध होता है, दूसरा मिश्रक (grey tin) श्यामशुभ्रक वर्ण का है।

सीसे के सम्बन्ध में ग्रंथकार का कथन है कि यह शीघ्र जलता है, बहुत भारी होता है, छेदन करने पर (fracture) काले उज्ज्वल रंग का होता है, यह दुर्गन्धयुक्त और बाहर से काले रंग का होता है।

पीतल दो प्रकार की होती है—रीतिका और काकतुण्डी। रीतिका वह है जो गरम करके खटाई (काँजी) में छोड़ी जाय तो ताम्र रंग की हो जाय; और ऐसा करने पर जो काली पड़ जाय, वह काकतुण्डी है।

आठ भाग ताँबा और दो भाग वंग (tin) साथ साथ गलाने से काँसा बनता है।

वर्त्तलोह पाँच धातुओं के मिश्रण से बनता है—काँसा, ताँबा, पीतल, लोहा और सीसा।

धातुओं और रसों के सम्बन्ध में अब तक हमने जो लिखा है, वह रसरत्न-

चिपक कर दर्पण बनाता है। ओज़ोन से प्रभावित पारे को यदि पानी के साथ खलभलाया जाय तो फिर पारे में पूर्व-गुण आ जाते हैं। संभवतः पारे और ओज़ोन की प्रतिक्रिया से Hg_2O बनता है जो पारे में विलेय है।

ओज़ोन का उत्प्रेरणात्मक विभाजन चाँदी, प्लैटिनम, पैलेडियम धातुओं से एवं मैंगनीज़, कोबल्ट, लोहे, सीसे और चाँदी के ऑक्साइडों के संपर्क से हो जाता है। चाँदी के साथ प्रतिक्रियाओं की निम्न शृंखला आरम्भ होती है—

$$\left.\begin{array}{l} 2Ag + O_3 = Ag_2O + O_2 \\ Ag_2O + O_3 = 2Ag + 2O_2 \end{array}\right\}$$

काँच के चूरे के साथ हिलाने पर भी ओज़ोन का विभाजन हो जाता है।

ओज़ोन के साथ प्रतिक्रियायें—ओज़ोन प्रबल उपचायक गैस है—

(१) गन्धक द्विऑक्साइड को यह त्रिऑक्साइड में परिणत करता है—

$$3SO_2 + O_3 = 3SO_3$$

इस प्रतिक्रिया में ओज़ोन के पूरे अणु का उपयोग होता है।

(२) यह स्टैनस क्लोराइड को स्टैनिक क्लोराइड में परिणत करता है। इसमें भी पूरे अणु का उपयोग होता है—

$$3SnCl_2 + 6HCl + O_3 = 3SnCl_4 + 3H_2O$$

अन्य उपचयन-प्रतिक्रियाओं में ओज़ोन का एक ऑक्सीजन परमाणु ही काम आता है—

$$\left.\begin{array}{l} O_3 = O_2 + O \\ \text{य} + O_3 = \text{य}O + O_2 \end{array}\right\}$$

(३) सजल आयोडीन से आयोडिक ऐसिड, सजल गन्धक से सलफ्यरिक ऐसिड, फॉसफोरस से फॉसफोरिक ऐसिड और आर्सेनिक से आर्सेनिक ऐसिड (सब से उच्चतम ऑक्सि-ऐसिड) बनते हैं—

$$I_2 + H_2O + 5O_3 = 2HIO_3 + 5O_2$$
$$S + H_2O + 3O_3 = H_2SO_4 + 3O_2$$
$$2P + 3H_2O + 5O_3 = 2H_3PO_4 + 5O_2$$
$$2As + 3H_2O + 5O_3 = 2H_3AsO_4 + 5O_2$$

(४) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ ओज़ोन के योग से क्लोरीन मुक्त होता है, इसी प्रकार हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड से ब्रोमीन और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड से आयोडीन मुक्त होता है (आम्ल पोटैसियम आयोडाइड ले सकते हैं)

$$2HCl + O_3 = H_2O + O_2 + Cl_2$$
$$2KI + H_2O + O_3 = 2KOH + O_2 + I_2$$

अथवा

$$10HI + 4O_3 = 5I_2 + 4H_2O + H_2O_2 + 3O_2$$

(५) अमोनिया उपचित होकर अमोनियम नाइट्राइट या नाइट्रेट देती है—

$$NH_3 + 3O_3 = HNO_2 + H_2O + 3O_2$$
$$NH_3 + 4O_3 = HNO_3 + H_2O + 4O_2$$
$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3$$

(६) पोटैसियम फेरोसायनाइड़ का विलयन पोटैसियम फेरिसायनाइड में परिणत हो जाता है—

$$2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O_3 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH + O_2$$

(७) शुष्क आयोडीन ओज़ोन के योग से हरा सा चूर्ण देता है जो I_4O_9 है—

$$2I_2 + 9O_3 = I_4O_9 + 9O_2$$

(८) पोटैसियम आयोडाइड का क्षारीय विलयन ओज़ोन से आयोडेट, KIO_3 और परआयोडेट, KIO_4, देता है—

$$KI + 3O_3 = KIO_3 + 3O_2$$
$$KI + 4O_3 = KIO_4 + 4O_2$$

(९) हाइड्रोजन सलफाइड गैस और ओज़ोन के योग से सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$H_2S + 4O_3 = H_2SO_4 + 4O_2$$

लेड सलफाइड और ओज़ोन के योग से लेड सलफेट बन जाता है—

$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$$

(१०) जिन कार्बनिक यौगिकों में द्विगुण बन्ध (एथिलिनिक बन्धन)

होते हैं, उनके साथ ओज़ोन युक्त होकर विशेष रवेदार विस्फोटक पदार्थ देता है जिन्हें ओज़ोनाइड कहते हैं—

$$R-CH=CH-R' + O_3 \rightarrow \begin{array}{c} R-CH---CH-R' \\ | \qquad\quad | \\ O \quad\quad O \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

$$CH_2=CH_2 + O_3 \rightarrow \begin{array}{c} CH_2---CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ O \quad\quad O \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

एथिलीन ओज़ोनाइड

ये ओज़ोनाइड पानी के योग से ऐलडीहाइड देते हैं।

$$\begin{array}{l} R-CH-O\diagdown \\ \quad | \qquad\qquad O \\ R'-CH-O\diagup \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} RCHO \\ + \\ R'CHO \end{array} + H_2O_2$$

ओज़ोन का सूत्र—ओज़ोनाइडों के समान यौगिकों की रचना से स्पष्ट है, कि ओज़ोन में तीनों परमाणु परस्पर शृंखलाबद्ध हैं,—O-O-O-, अतः यह निम्न सूत्र से चित्रित किया जा सकता है—

$$\begin{array}{c} O-O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

हमने प्रतिक्रियाओं में यह भी देखा कि ओज़ोन के अधिकतर एक परमाणु ऑक्सीजन का उपचयन में उपयोग होता है, अतः एक ऑक्सीजन अन्य दोनों ऑक्सीजनों से भिन्न होना चाहिये। इस युक्ति के आधार पर निम्न दो संगठनों का प्रस्ताव हुआ है—

$$O=O=O \qquad\qquad \begin{array}{c} O=O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

एक ऑक्सीजन चतुः संयोज्य अन्य दो द्विसंयोज्य — दो ऑक्सीजन चतुःसंयोज्य और एक द्विसंयोज्य

ओज़ोन का जलीय विलयन नीले लिटमस को पहले तो लाल करता है, और बाद को नीरंग। संभवतः विलयन में ओज़ोनिक ऐसिड हो—

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \Big\rangle O = O$$

ओज़ोन और कास्टिक पोटाश के योग से एक पीला परौक्साइड, K_2O_4, भी बनता है जो बायर और विलिजर (Baeyer and Villiger) के मतानुसार **पोटैसियम ओज़ोनेट** है—

$$\begin{matrix} KO \\ KO \end{matrix} \Big\rangle O = O$$

पर यह अम्ल के योग से ओज़ोन नहीं देता, केवल हाईड्रोजन परौक्साइड और ऑक्सीजन देता है।

ओज़ोन की पहिचान—ओज़ोन की पहिचान पारे द्वारा आसानी से जा सकती है। जैसा कहा जा चुका है, इसके संपर्क में आने पर पारे के रूप में परिवर्तन हो जाता है, और यह काँच पर चिपकने लगता है।

इसकी अन्य प्रतिक्रियायें दूसरे उपचायक पदार्थों के समान ही हैं, अतः उन पर बहुत विश्वास नहीं कर सकते। यदि कोई गैस पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से ठंढे तापक्रम पर ही आयोडीन मुक्त करे, पर वह गैस तप्त नली में प्रवाहित होने के बाद ठंढे तापक्रम पर आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन न दे, तो यह या तो ओज़ोन है या हाइड्रोजन परौक्साइड।

अब यदि पोटैसियम परमैंगनेट के बहुत हलके विलयन पर इस गैस का प्रभाव पड़ जाय तो यह हाइड्रोजन परौक्साइड है, पर यदि इस हलके परमैंगनेट विलयन पर प्रभाव न पड़े, तो यह ओज़ोन है।

"टेट्रा मेथिल बेस" (चतुः मेथिल, द्विएमिनो द्विफेनिल मेथेन) के मद्यिक विलयन से तर काग़ज़ ओज़ोन के योग से बैंजनी, नाइट्रोजन ऑक्साइड के योग से भूसे के रंग से पीले, और क्लोरीन या ब्रोमीन के योग से गहरे नीले पड़ जाते हैं। हाइड्रोजन परौक्साइड का इन पर असर नहीं होता।

बेंज़िडीन से तर काग़ज ओज़ोन से भूरे, नाइट्रोजन ऑक्साइडों से नीले और क्लोरीन से पहले नीले और बाद को लाल पड़ जाते हैं। हाइड्रोजन परौक्साइड का इन पर असर नहीं होता।

प्रश्न

१. वायु से व्यापारिक मात्रा में ऑक्सीजन कैसे प्राप्त करते हैं ? इसमें उपयोग होने वाले सिद्धान्त की विवेचना करो। (आगरा, १६४०)

२. हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन का सान्द्रीकरण कैसे करते हैं ? इसकी कुछ "अपचायक" प्रतिक्रियाओं का उल्लेख करो।

३. ओज़ोन बनाने की विधियाँ क्या हैं ? ओज़ोन और हाइड्रोजन परौक्साइड की तुलना करो ?

४. ओज़ोन का संगठन किस प्रकार निर्धारित किया जाता है ? ओज़ोनाइड क्या हैं ?

५. ओज़ोन की पहिचान किन प्रतिक्रियाओं द्वारा की जाती है ?

अध्याय २०

पंचम समूह के तत्त्व (२)--गन्धक

[Sulphur]

अति प्राचीन काल से गन्धक हमारा परिचित पदार्थ रहा है। यूनान और रोम के लोग गन्धक का उपयोग धुआँ देने में करते थे, और गन्धक धूम से कपड़ों को सफेद करना भी वे जानते थे। मध्य युग में गन्धक का उपयोग ओषधियों में भी होने लगा था। हमारे भारतवर्ष में द्राव-चूर्ण (बारूद) का सबसे पहले आविष्कार हुआ जो सुवर्चि (शोरा), गन्धक और सेहुड़ वृक्ष के कोयले से बनाया जाता था। अन्य देशों में भी गन्धक का उपयोग गोला बारूद में बहुत हुआ। जब से सलफ्यूरिक ऐसिड का व्यवसाय बढ़ा, गन्धक को अधिक महत्त्व प्राप्त हो गया, और आज तो गन्धक की सम्पन्नता के आधार पर ही देश की सम्पन्नता समझी जाती है।

अनेक स्थलों पर गन्धक मुक्त अवस्था में पाया जाता है। ज्वालामुखी के पार्श्व-प्रदेशों में यह बहुत मिलता है। यहाँ यह सलफर द्विऑक्साइड और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बना करता है—

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

खनिजों में गन्धक सलफाइड और सलफेट रूप में पाता जाता है। माक्षिक या पायराइटीज़ों से गन्धक निकालना आसान है। ये माक्षिक धातुओं के सलफाइड हैं, जैसे लोहे माक्षिक, FeS_2, ताम्रमाक्षिक, Cu_2S, Fe_2S_3; ज़िंक ब्लेंड या यशद सलफाइड, ZnS; गेलीना या सीस सलफाइड, PbS। सलफेटों में तो जिप्सम या खिलखड़ी जो कैलसियम सलफेट, $CaSO_4.2H_2O$, है, अधिक प्रसिद्ध है, और बहुधा इससे गन्धक प्राप्त करने का प्रयत्न किया जाता है। भारी स्पार (heavy spar) $BaSO_4$; कसीस, $FeSO_4.7H_4O$; तूतिया $CuSO_4.5HO_2$, आदि और भी सलफेट हैं जो प्रसिद्ध हैं।

बहुधा यह देखा गया है कि जहाँ खानों में गन्धक होता है, वहाँ जिप्सम और कैलसियम कार्बोनेट दोनों पाये जाते हैं। ऐसा अनुमान है कि कार्बनिक पदार्थों द्वारा अपचित होकर जिप्सम ही गन्धक और कैलसियम कार्बोनेट में परिणत हो गया है।

$$2CaSO_4 + 3C = 2CaCO_3 + 2S + CO_2$$

हमारे दैनिक व्यवहार की बहुत सी चीजों में भी गन्धक होता है। जैसे सरसों के तेल में, अंडे की सफेदी में। प्याज़ और लहसुन की झार भी गन्धक यौगिकों के कारण है। शरीर के बालों में भी गन्धक होता है। थोड़ा सा बाल लेकर परख नली में कास्टिक सोडा के साथ गलाओ। विलयन में कोई चाँदी की दुअन्नी-चवन्नी डालो। तुम देखोगे कि ये सिक्के काले पड़ गये क्योंकि Ag_2S बना।

गन्धक का व्यवसाय—सिसिली का गन्धक—सिसिली में जो प्राकृतिक गन्धक मिलता है, उसमें २४ प्रतिशत गन्धक होता है और शेष जिप्सम और मिट्टी होती है। जैसा ऊपर कहा जा चुका है, यह गन्धक जिप्सम के कार्बनिक यौगिकों द्वारा अपचित होने पर बना है। ऐसा हो सकता है कि प्रतिक्रिया में पहले कैलसियम सलफाइड बना हो, और फिर इस सलफाइड का उपचयन हुआ हो—

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$
$$2CaS + O_2 = 2CaO + 2S$$
$$2CaO + 2CO_2 = CaCO$$

चित्र १११—केलकेरोनी

गन्धकवाली शिलाओं को जब गरम किया जाता है, तो शुद्ध गन्धक पिघल कर नीचे को बह आता है। इस काम के लिये ईंटों की भट्टी बनाई जाती है जिसे केलकेरोनी (calcaroni) कहते हैं। यह भट्टी पहाड़ी के ढाल पर बनाते हैं। शिला के टुकड़ों को इसमें भर देते हैं, और थोड़ी थोड़ी दूर पर हवा के लिए मार्ग छोड़ देते हैं। भट्टी के ऊपर मुँह पर आग सुलगाते हैं। लगभग ३० प्रतिशत गन्धक के जलने पर इतनी गरमी पैदा होती हैं, जिससे शेष गन्धक गल जाता है। गला हुआ गन्धक लकड़ी के साँचों में इकट्ठा किया जाता है, और इन्हीं में इसे जमा लेते हैं।

इस ग़न्धक में लगभग दो प्रतिशत मिट्टी आदि होती है। सिसिली से यह गन्धक फ्रांस के नगर मारसाइ में शोधन के लिये भेजा जाता है।

गिल (Gill) भट्टी—यह केलकेरोनी भट्टी की अपेक्षा बहुत अच्छी है। इसमें कई प्रकोष्ठ होते हैं जिनकी छतें मिल कर एक गुम्बज सी हो जाती हैं। इस भट्टी में गन्धक वाली शिलाओं के टुकड़े और कुछ कोयले मिला कर रखते हैं। एक प्रकोष्ठ में गन्धक गलाया जाता है, और फिर इस प्रकोष्ठ में से हवा प्रवाहित की जाती है। यह हवा यहाँ से गरमी लेकर आगे बढ़ती है, और दूसरे प्रकोष्ठ में घुसती है जिसमें कुछ गन्धक जलता होता है। यह जलता हुआ गन्धक अपनी गरमी से भट्टी के शेष गन्धक को गला देता है। यहाँ से गरम गैसें और प्रकोष्ठों में घुसती हैं,

चित्र ११२—स्रवण विधि से गंधक शोधन

और इस प्रकार सब प्रकोष्ठों के गन्धक को गला देती हैं। इस भट्टी की अतः विशेषता यह है कि इसमें ताप की बरबादी नहीं होने पाती।

इस प्रकार प्राप्त गन्धक में २-१० प्रतिशत तक अशुद्धियाँ होती हैं। बहुत से कामों के लिये (जैसे सलफ्यूरिक ऐसिड का व्यवसाय) यह मामूली गन्धक ही अच्छा है, पर यदि बारूद के लिये गन्धक बनाना हो तो वह शुद्ध होना चाहिये। गन्धक के **शोधन** के लिये लोहे या आग्नेय ईंटों के भभकों का प्रयोग करते हैं। भभके को नीचे से गरम करते हैं। गन्धक की जो भापें उठती हैं उनकी गरमी से एक और डेग गरम होता रहता है, जिसमें भी कच्चा गन्धक भरा होता है। इस

चित्र ११३—फ्रैश या लूसियाना विधि

प्रकार भापों की गरमी बरबाद नहीं होने पाती। भभके में से गन्धक की भापें एक बड़े कमरे में जाती हैं। यहाँ ठंढी होने पर पहले तो ये गन्धक पुष्प (flowers) देती हैं, पर बाद को जब कमरा गरम हो उठता है, ये भापें द्रवीभूत होकर द्रव गन्धक देती हैं, जिन्हें लकड़ी के साँचों में ढाल लिया जाता है। गन्धक के इन ढोकों को "ब्रिमस्टोन" कहा जाता है।

लूसियाना (Louisiana) या फ्रैश (Frasch) विधि—अमरीका के लूसियाना और टेक्साज़ में भूमि के लगभग ५०० फुट नीचे गन्धक की शिलायें हैं। इन शिलाओं के ऊपर ६० फुट तक तो चूने का पत्थर है, और ४०० फुट तक ऊपर मिट्टी और बालू है। गन्धक का स्तर लगभग १२५ फुट मोटा है। इस स्तर में गन्धक ६०-७० प्रतिशत मात्रा में है। इस गन्धक को पृथ्वी की इतनी गहरायी में से प्राप्त करना बड़ी कठिन समस्या थी। बीच में पानी का स्तर भी पड़ता है, और इसलिये गन्धक के स्तर तक पहुँचना दुरूह था। यहाँ विषैली गैसें भी बहुत हैं, जिनके कारण वह काम करना और भी आपदासम्पन्न है। इस समस्या का समाधान हारमेन फ्रैश (Harman Frasch) नामक व्यक्ति ने किया।

फ्रैश विधि इस प्रकार है। दाब के भीतर अतितप्त करके पानी गन्धक स्तर तक भेजा जाता है। इसकी गरमी से गन्धक पिघल जाता है, और पिघले गन्धक और पानी का इमलशन संकुचित वायु की सहायता से ऊपर ले आया जाता है। इस काम के लिये समकेन्द्रक चार मोटे नल स्तर तक पहुँचाये जाते हैं। बाहरी दो नलों (१, २) में होकर १७०°-१८०° तक दाब (१४० पौंड) के भीतर गरम किया पानी बहाया जाता है। सब से बीच वाले नल (४) में होकर संकुचित हवा प्रवाहित होती है। जो बीच में एक नल (सं० ३) बचा उसमें से होकर गन्धक-पानी-हवा का झागदार इमुलशन ऊपर उठ आता है।

इस प्रकार के एक एक कुएँ से प्रति दिन ५०० टन गन्धक (९९·९५ प्रतिशत शुद्धता का) प्राप्त हो सकता है। यह गन्धक बहुत सस्ता पड़ता है।

इस विधि का मूल आधार यह है कि १४० पौंड दाब पर पानी का जो क्वथनांक है, वह गन्धक के द्रवणांक से अधिक है।

लोह माक्षिक से गन्धक प्राप्त करना—(१) मिट्टी के भभकों में

लोह माक्षिक को जब गरम किया जाता है, तो निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार गन्धक प्राप्त होता है—

$$3FeS_2 = Fe_3S_4 + 2S$$

(२) यदि लोह माक्षिक का जारण वायु की नियमित मात्रा में किया जाय, तो गन्धक द्विऑक्साइड के साथ साथ गन्धक भी मिलता है—

$$3FeS_2 + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2 + 3S$$

(३) यदि लोहे के सलफाइड को कार्बन द्विऑक्साइड के वातावरण में १०००° तक गरम करें, तो कुछ गन्धक मिलता है—

$$FeS + CO_2 = FeO + CO + S$$

लोह माक्षिक के जारण से बहुधा गन्धक द्विऑक्साइड तैयार करते हैं, और इसका उपयोग सलफ्यूरिक ऐसिड के व्यवसाय में किया जाता है।

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

क्षार-अवशेषों से गंधक प्राप्त करना—लीब्लांक विधि में जो क्षार-अवशेष कैलसियम सलफाइड होता है, उससे चान्स-क्लौस (Chance Claus) विधि द्वारा कुछ गन्धक प्राप्त करते हैं। इस अवशेष, CaS, को पानी में छितरा लेते हैं, और चूने के भट्टों में से निकले धूम (CO_2, नाइट्रोजन, आदि) द्वारा इसे प्रतिकृत करते हैं—

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

भट्टे के धूम में इतना नाइट्रोजन होता है, कि उसकी अपेक्षा से प्रतिक्रिया में बना H_2S बहुत कम है। अतः एक दूसरे कार्बोनेटर में फिर यह गैस प्रवाहित की जाती है जहाँ यह कैलसियम सलफाइड से प्रतिकृत होकर **हाइड्रोसलफाइड** बनाती है—

$$CaS + H_2S = Ca(HS)_2$$

जब पहले पात्र का सब कैलसियम सलफाइड विभाजित हो जाय, तो भट्टी का धूम वहाँ से हटा कर दूसरे कार्बोनेटर में प्रवाहित कर दिया जाता है—

$$Ca(HS)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S$$

इस प्रकार अब गैसीय मिश्रण में पहले की अपेक्षा दुगुना H_2S होता है। इस हाइड्रोजन सलफाइड को गैस की बड़ी टंकियों में पानी के ऊपर इकट्ठा कर लेते हैं (पानी पर एक तह तेल की रक्खी जाती है)। अब इस गैस में हवा मिलायी जाती है।

हवा और हाइड्रोजन सलफाइड के मिश्रण को ईंटों की बनी क्लौस-भट्टी में गरम करते हैं। इस भट्टी में लोहे का रन्ध्रमय ऑक्साइड भी होता है जो उत्प्रेरक का काम करता है। हाइड्रोजन सलफाइड के उपचयन से गन्धक मिलता है—

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

इस विधि से इंगलैण्ड में प्रतिवर्ष ३५,००० टन गन्धक प्राप्त किया जाता है।

"स्पेंटौक्साइड" से गंधक प्राप्त करना—कोल गैस के व्यवसाय में जो "स्पेंटौक्साइड" (Spentoxide) मिलता है उससे भी गन्धक प्राप्त किया जाता है। कोल गैस में थोड़ा सा हाइड्रोजन सलफाइड होता है। इस गैस को जब सजल फेरिक ऑक्साइड के ऊपर प्रवाहित करते हैं, तो फेरो-फेरिक सलफाइड, FeS, Fe_2S_3 बनता है। इसे ही स्पेण्टौक्साइड कहते हैं—

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O$$
$$\text{अथवा} = 2FeS + S + 6H_2O$$

जब फेरिक ऑक्साइड की शक्ति क्षीण हो जाय, तो इसे फिर हवा में खुला छोड़ दिया जाता है। ऐसा करने पर फेरिक ऑक्साइड "पुनर्जीवित" हो जाता है—

$$Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 6S$$

इस प्रकार की प्रतिक्रियाओं के कई बार होने पर "स्पेंटौक्साइड" में लगभग ५० प्रतिशत मुक्त गन्धक हो जाता है।

बहुधा इस गन्धक को जला कर गन्धक द्विऑक्साइड तैयार करते है, जिससे सलफ्यूरिक ऐसिड तैयार किया जाता है। यदि मुक्त गन्धक तैयार करना हो, तो कार्बन द्विसलफाइड के साथ स्पेंटौक्साइड को हिलाते हैं। गन्धक इस द्रव में घुल जाता है।

गंधक के रूपांतर—गन्धक अपने अनेक रूपांतरों के लिये प्रसिद्ध है। पर मणिभ विज्ञान के आधार पर इसके तीन रूपांतर ही माने जा सकते हैं—

ऐलफा-गन्धक—अष्टफलकीय या रॉम्भिक गन्धक।
बीटा-गन्धक—एकानताक्ष रवे (मोनोक्लिनिक गन्धक)
डेल्टा-गन्धक—अमणिभीय या बेरवा गन्धक

इन तीन वास्तविक रूपांतरों के अतिरिक्त कुछ रूपांतर और प्रसिद्ध हैं जैसे—(१) लचीला गन्धक

(२) नेक्रियस गन्धक

(३) श्लैष या कोलायडीय गन्धक

इनके अतिरिक्त द्रव गन्धक में भी दो रूप कम से कम पाये जाते हैं—

लेम्डा—गन्धक ।

म्यू—गन्धक ।

इन दोनों के अतिरिक्त तीसरा एक पाई-गन्धक भी संभवतः है।

गन्धक की वाष्प में भी संभवतः ४ रूपान्तर हैं—S_8, S_6, S_4 और S_2। गन्धक के विलयन में भी इनमें से कई अणु उपस्थित हैं।

ठोस गन्धक के दो रूप ही स्थायी हैं, एक तो राम्भिक या ऐलफा-गन्धक जो ९५·५° के नीचे स्थायी है, और दूसरा मोनोक्लिनिक (एकानताक्ष) या बीटा-गन्धक जो ९५·५° के ऊपर और १२०° के नीचे स्थायी है। नीचे के वक्र में दोनों गन्धकों का वाष्पदाब भिन्न भिन्न तापक्रमों पर दिया हुआ है। द्रव गन्धक का वाष्प दाब भी भिन्न भिन्न तापक्रमों पर चित्रित किया गया है। इन वक्रों के परस्पर संयोग पर जो त्रिक्‌बिन्दु (triple point) मिलते हैं, वे ९५·५°, ११४·५°, और १२०° पर हैं। इन पर निम्न गन्धक की तीन तीन कलायें साम्य में स्थित हैं—

चित्र ११४—गन्धक-साम्य का वक्र

९५·५°—रॉम्भिक गन्धक, एकानताक्ष गन्धक, गन्धक वाष्प।

१२०°—एकानताक्ष गन्धक, द्रव गन्धक, गन्धक वाष्प।

११४·५°—अतितप्त रॉम्भिक, अतिशीतकृत द्रव, और एकानताक्ष गन्धक वक्रों के बीच में स्थित जो क्षेत्रफल हैं, वे यह बताते हैं, कि किन किन तापक्रम और दाब की स्थिति में प्रत्येक गन्धक की कला स्थायी है।

ऐलफा-गन्धक या रॉम्भिक गन्धक—जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है, यह अष्टफलकीय रॉम्भिक गन्धक ९५·५° (साधारण दाब पर) के नीचे के तापक्रमों पर ही स्थायी है। अतः गन्धक के किसी भी रूप को बहुत समय तक साधारण वायु के तापक्रम पर रख छोड़ा जाय, तो यह धीरे धीरे ऐलफा-गन्धक में परिणत हो जायगा। यदि गन्धक को ९५·५° के नीचे के तापक्रमों पर मणिभीकृत किया जाय, तो मणिभ भी ऐलफा-गन्धक के ही मिलेंगे। कार्बन द्विसलफाइड में गन्धक घोल कर धीरे धीरे द्विसलफाइड को उड़ने दिया जाय तो अष्टफलकीय मणिभ रॉम्भिक या ऐलफा-गन्धक के मिलते हैं। जो प्राकृतिक गन्धक मिलता है वह भी ऐलफा-गन्धक है।

चित्र ११५—रॉम्भिक गन्धक

ऐलफा-गन्धक का घनत्व २.०६ है, इसका द्रवणांक ११२·८° (अथवा ११४·५° ?) है। यदि तेजी से पिघलाया जाय, तो यह गन्धक बिना एकानताक्ष गन्धक में परिणत हुये, इस तापक्रम पर पिघलता है। (यदि धीरे धीरे तापक्रम बढ़ाया जायगा, तो रॉम्भिक गन्धक एकानताक्ष में परिणत होगा और फिर १२०° पर पिघलेगा)।

यह गन्धक पानी में अविलेय है, ईथर और एलकोहल में बहुत कम विलेय है, पर कार्बन द्विसलफाइड, गन्धक क्लोराइड (S_2Cl_2) और गरम बैंज़ीन या गरम तारपीन में आसानी से घुल जाता है।

गन्धक-पुष्प में भी लगभग ७० प्रतिशत रॉम्भिक गन्धक होता है। इसमें शेष अमणिभ गन्धक होता है।

रॉम्भिक गन्धक के अणु में ८ गन्धक परमाणुओं का एक चक्र है।

बीटा-गन्धक या एकानताक्ष (मोनोक्लिनिक) गन्धक—यह ९५·५° और १२०° के बीच में स्थायी है, और गन्धक को ९५·५° के ऊपर के तापक्रम पर मणिभीकृत करने पर मिलता है। इसके बनाने की साधारण विधि यह है कि गन्धक को पहले पिघला लिया जाय और फिर धीरे धीरे ठंढा होने दिया जाय। यदि गन्धक शुद्ध होगा, तो १२०° पर जमने

चित्र ११६—एकानताक्ष मणिभ

लगेगा (यदि अशुद्ध होगा, तो निचले तापक्रम पर जमेगा)। बहुधा द्रव के ऊपर जो पपड़ी जम जाती है, उसमें छेद कर दिया जाता है, और इस छेद में होकर अन्दर का द्रव उँड़ेल देते हैं। भीतर का गरम भाग ठंडे होने पर एकानताक्ष या बीटा गन्धक के सुई के से मणिभ देता है। इनका रंग चटक पीला होता है, और ये पारदर्शक होते हैं। कुछ दिनों रख छोड़ने पर ये अपारदर्शक, भंगुर और नीबू के पीले रंग से हो जाते हैं।

बीटा-गन्धक को तेजी से गरम किया जाय तो यह ११६·२५° पर पिघलता है, और इसका घनत्व १·९६ है। यह पानी में अविलेय है, पर कार्बन द्विसल-फाइड में यह अच्छी तरह विलेय है। परन्तु विलयन के उड़ाने पर ऐलफा-गन्धक मिलता है, न कि बीटा-गन्धक।

डेल्टा-गन्धक या अमणिभ गन्धक—जब रासायनिक विधि से गन्धक का अवक्षेपण किया जाता है, जैसे कैलसियम पंचसलफाइड के विलयन को आम्ल करने पर या ठंडे तापक्रम पर हाइड्रोजन सलफाइड का उपचयन करने पर, तो अमणिभ या डेल्टा-गन्धक मिलता है। यह कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है। यह गन्धक रंग में लगभग श्वेत होता है, इसे "गन्धक-दुग्ध" भी कहते हैं। गरम करने पर अथवा कुछ वर्ष तक रख छोड़ने पर यह ऐलफा-गन्धक में परिणत हो जाता है।

गामा-गन्धक, या लचीला गन्धक—यदि गन्धक गला कर २००° तक गरम किया जाय और फिर इसे पानी में छोड़ दिया जाय, तो लचीला गन्धक मिलता है। यदि गन्धक शुद्ध हो तो यह पीले रंग का होता है, पर साधारण गन्धक का उपयोग करने पर यह काले रंग का मिलता है। यह सरेस या रबर के समान पारदर्शक और लचीला पदार्थ है—खींचने पर बढ़ता है। कुछ दिनों रख छोड़ने पर यह कड़ा पड़ जाता है। यह कार्बन द्विसल-फाइड में **अविलेय** है। यह गामा-गन्धक वस्तुतः एक जेल (gel) है।

पहले ऐसी धारणा थी कि लचीला गन्धक अतिशीतकृत म्यू-गन्धक है। यदि ऐसा होता तो यह अस्थायी म्यू—रूपान्तर दूसरे स्थायी रूपान्तरों की अपेक्षा कार्बन द्विसलफाइड में अधिक विलेय होना चाहिये था,

पर ऐसा नहीं है। द्रव गन्धक में टिंडल-प्रभाव (Tyndall effect) भी व्यक्त होता है, और इसलिये संभवतः यह म्यू-गन्धक द्रव का लेम्डा-गन्धक द्रव में आलंबन (suspension) है। यह कोलायडीय विलयन जमने पर जेल देता है।

लचीले गन्धक के भौतिक गुण भी यही सिद्ध करते हैं कि यह एक जेल है। एक्स-रश्मि द्वारा निरीक्षण करने पर पता चलता है कि इस लचीले गन्धक में गन्धक परमाणुओं की लम्बी शृंखला है।

श्लैष या कोलायडीय गन्धक—यह हाइड्रोजन सलफाइड और सलफ्यूरस ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनाया जाता है—

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

अथवा सोडियम थायोसलफेट को ऐसिड से आम्ल करने पर भी गन्धक श्लैष या कोलायडीय रूप में प्राप्त होता है—

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2 + S$$

यह दूधिया रंग का विलयन होता है जिस पर ऋणात्मक आवेश है। कोलायडीय विलय में फिटकरी का विलयन डालने पर गन्धक अवक्षिप्त हो जाता है।

नैक्रियस गन्धक(Nacreous) —इसके पत्रों में सीपी की सी आभा होती है। गरम बैंज़ीन में गन्धक घोलने पर विशेष सावधानी से मणिभी-करण करने पर यह प्राप्त हो जाता है। यह भी है तो एकानताक्ष पर मणिभ के कोण बीटा-गन्धक के मणिभ के कोणों से भिन्न हैं।

द्रव गन्धक के रूपान्तर—यदि गन्धक ले कर गलाया जाय तो १२०°—१३०° के बीच में स्वच्छ एम्बर रंग का पानी सा **पतला** द्रव मिलता है। पर यदि इसे १६०° तक गरम किया जाय तो यह सहसा बहुत **गाढ़ा** पड़ जाता है। पर और अधिक गरम करने पर यह और अधिक पतला पड़ जाता है, और इसका रंग गहरा लाल-भूरा हो जाता है।

ये सब परिवर्त्तन संभवतः द्रव गन्धक के दो रूपान्तरों के कारण हैं—एक तो लैम्डा-गन्धक, और दूसरा म्यू गन्धक,

$$S_{\text{ले}} \rightleftharpoons S_{\text{म्यू}}$$

ये दोनों प्रकार के द्रव गन्धक संभवतः एक दूसरे में पूर्णरूप से मिश्र्य नहीं हैं। एम्बर रंग का पतला द्रव संभवतः शुद्ध लैम्डा-गन्धक है। यह

ठंढा होने पर एकानताक्ष गन्धक देता है। जैसे जैसे तापक्रम बढ़ाया जाता है, द्रव गन्धक में म्यू-गन्धक की मात्रा बढ़ती जाती है। क्वथनांक के निकट ३०% से अधिक द्रव म्यू-गन्धक बन जाता है। म्यू-गन्धक को शीघ्रता से ठंढा किया जाय, तो यह लचीला गामा-गन्धक देता है। पर यदि इस म्यू-गन्धक को धीरे धीरे ठंढा करें तो पहले यह लैम्डा-गन्धक में परिणत होता है, और फिर जमने पर एकानताक्ष गन्धक देता है। भिन्न भिन्न तापक्रमों पर म्यू गन्धक की मात्रा इस प्रकार है—१२०° पर ३·६%, १६०° पर ११%, ४४४·७° पर ३०% से अधिक .

गन्धक-वाष्प—गन्धक ४४४.५५° पर उबलता है, और इसकी वाष्पें गहरे लाल रंग की होती हैं। इन वाष्पों को यदि ज़ोरों से गरम किया जाय तो यह पीले रंग की हो जाती हैं। सन् १८३२ में ड्यूमा (Dumas) ने पता लगाया कि ५२४° पर इसका वाष्प घनत्व ६५ है, अर्थात् अणुभार १६० है। इस आधार पर इसका अणु S_6 होता है। यदि तापक्रम और बढ़ाया जाय तो घनत्व गिरने लगता है, और ड्यूमा की धारणा के आधार पर S_4 और S_2 अणु बनते हैं। सन् १८८० में बिल्ट्ज (Biltz) ने निम्न अंक वाष्प-घनत्व के संबंध में प्राप्त किये—

तापक्रम	४६८°	५२४°	रक्तताप
घनत्व	११३	१०२	३२
सूत्र	S_7 से अधिक	S_6 से अधिक	S_2

बिल्ट्ज की धारणा है कि लगभग प्रत्येक तापक्रम पर निम्न साम्य स्थापित होता है

$$S_8 \rightleftharpoons 4S_2$$

अर्थात् अष्ट-परमाणुक अणु सीधे ही द्वय-परमाणुक अणुओं में परिणत होते हैं, S_7, S_6, S_4 आदि की कल्पना व्यर्थ है। क्वथनांक पर भी सब अणु S_8 नहीं होते।

कार्बन द्विसलफाइड या गन्धक क्लोराइड के वाष्पदाब का घुले हुए गन्धक द्वारा अवनमन देखने पर भी यही धारणा पुष्ट होती है, कि विलयनों में गन्धक का अणु S_8 है।

ब्लायर (Bleier) और कोह्न (Kohn) ने १६०० में यह देखा कि दाब कम करके गन्धक का क्वथनांक कम करा दिया जाय, और फिर

इस प्रकार प्राप्त वाष्पों का घनत्व निकाला जाय, तो वाष्पघनत्व बढ़ जाता है। २ मि० मी० दाब पर प्राप्त वाष्प का १६३° पर जो घनत्व है, उसके आधार पर गन्धक के अणु में ७·८५ परमाणु होने चाहिये। कुछ लोगों की धारणा निम्न साम्य के पक्ष में है—

$$S_8 \rightleftharpoons S + S_2 \rightleftharpoons 4S_2$$

नर्न्स्ट (Nernst) के प्रयोगों से पता चलता है कि १६००-२०००° तापक्रम के निकट लगभग ४५% अणु गन्धक परमाणु में परिणत हो जाते हैं—

$$S_2 \rightleftharpoons 2S$$

गन्धक के रासायनिक गुण—गन्धक हवा में जल कर नीली ज्वाला देता है, और गन्धक द्विऑक्साइड बनता है—

$$S_{ए} + O_2 \rightleftharpoons SO_2 + ७१.०८०$$

प्रतिक्रिया में थोड़ा सा त्रिऑक्साइड भी बनता है—

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

गन्धक २५०° पर जलने लगता है। ज्वलनबिन्दु इतना कम होने के कारण इसका उपयोग दियासलाइयों में होता है। एकानताक्ष गन्धक के हवा में जलने पर कुछ अधिक ताप विसर्जित होता है—

$$S_{बी} + O_2 = SO_2 + ७१,७२० \text{ केलॉरी।}$$

ऑक्सीजन के वातावरण में जलने पर गन्धक सुन्दर बैंगनी रंग की ज्वाला देता है।

ऐसे पदार्थों के साथ मिलने पर जो आसानी से ऑक्सीजन दे सकते हैं, जैसे शोरा, पोटैसियम क्लोरेट आदि, यह विस्फोटक चूर्ण देता है। साधारण बारूद में १ भाग गन्धक, एक भाग कोयला और ६ भाग पोटैसियम नाइट्रेट होता है।

गन्धक फॉसफोरस से संयुक्त होकर फॉसफोरस पंचसलफाइड, P_2S_5, आर्सेनिक के साथ आर्सीनियस सलफाइड, As_2S_3, और कार्बन के साथ कार्बन द्विसलफाइड, CS_2, देता है। अनेक धातुओं के साथ संयुक्त होकर सलफाइड बनाता है जो संगठन में ऑक्साइडों से मिलते जुलते हैं।

H_2O	PbO	FeO	Fe_2O_3	HgO
H_2S	PbS	FeS	Fe_2S_3	HgS

हैलोजनों के साथ गन्धक अनेक प्रकार के यौगिक जैसे SF_6, S_2Cl_2 आदि देता है।

गन्धक पर पानी और उपचायक अम्लों को छोड़ कर शेष अम्लों की प्रतिक्रिया नहीं होती है। सान्द्र नाइट्रिक और सलफ्यूरिक ऐसिडों के योग से गन्धक धीरे धीरे उपचित होकर सलफ्यूरिक ऐसिड या द्विऑक्साइड बन जाता है—

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_4 = 2H_2O + 3SO_2$$

क्षारों के साथ गन्धक सलफाइड और थायोसलफेट देता है। कॉस्टिक पोटाश के साथ पहले तो पोटैसियम थायोसलफेट और सलफाइड बनते हैं—

$$6KOH + 4S = K_2S_2O_3 + 2K_2S + 3H_2O$$

फिर पोटैसियम सलफाइड कुछ और गन्धक से मिल कर पञ्चसलफाइड K_2S_5, बनाता है जो भूरे रंग का है।

$$K_2S + 4S = K_2S_5$$

इसी प्रकार चूने और गन्धक के योग से कैलसियम थायोसलफेट और कैलसियम पंचसलफाइड बनते हैं—

$$3CaO + 12S = CaS_2O_3 + 2CaS_5$$

गन्धक के उपयोग—गन्धक का व्यवसाय में और दवाइयों के बनाने में बड़ा उपयोग है। काग़ज़ के कारखानों में लुगदी को नीरंग करने के लिये गन्धक से बने कैलसियम और मेगनीशियम बाइसलफाइट का उपयोग होता है। गन्धक का चूर्ण पौधों के नाशक कीड़ों को मारने में काम आता है। सलफ्यूरिक ऐसिड का तो समस्त व्यवसाय इसी पर निर्भर है। रबर को वल्केनाइज करने में भी इसका व्यवहार होता है (इस काम के लिये गन्धक को गन्धक क्लोराइड में परिणत करते हैं)। गोला बारूद के कारखानों में और आतिशबाजी के मसालों में इसका उपयोग होता है। दियासलाई के व्यवसाय में तो गन्धक और फॉसफोरस ही मुख्य है। गन्धक आयंटमेंट (मलहम) त्वचा के रोगों में काम आता है। अनेक रंगों के तैयार करने में गन्धक और उसके यौगिकों का व्यवहार होता है।

गन्धक का परमाणुभार और संयोज्यता—गन्धक के अनेक वाष्पशील यौगिकों का वाष्प-घनत्व निकालने पर गन्धक का परमाणुभार ३२

ठहरता है। कोई भी गन्धक यौगिक ऐसा नहीं है जिसमें प्रतिग्राम अणु गन्धक की मात्रा ३२ से कम हो। रिचार्ड्स (Richards) ने सोडियम कार्बोनेट की ज्ञात मात्रा को सोडियम सलफेट में परिणत किया। दोनों की मात्राओं के अनुपात के आधार पर उससे गन्धक का परमाणुभार निश्चित किया। सिलवर सलफेट को हाइड्रोजन क्लोराइड के प्रवाह में गरम करके उसने सिलवर क्लोराइड बनाया। दोनों की मात्राओं के अनुपात पर उसने परमाणुभार ३२.०६ निर्धारित किया।

गन्धक धातुओं और अधातुओं के योग से अनेक प्रकार के यौगिक देता है। अधातुओं के साथ बने यौगिक अध्रुवीय (nonpolar) होते हैं। धातुओं के साथ बने यौगिक बहुधा ध्रुवीय (polar) होते हैं। जैसा कहा जा चुका है, गन्धक के परमाणु में ऋणाणु उपक्रम $1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^4.$ अर्थात् २, ८, ६ है। बाह्यतम कक्ष में दो ऋणाणु और हों तो यह संतृप्त हो जाता है (२, ८, ८)। इस प्रकार यह दो ऋणाणु लेकर ध्रुवीय यौगिक बनाता है —

$$S + २ऋ = S^{--}$$

इस प्रकार ध्रुवीय यौगिकों (जैसे सलफाइड) में इसकी संयोज्यता २ है। इसके सहसंयोज्य यौगिकों के लिये इसके पास ६ ऋणाणु हिस्सा लगाने के लिये हैं। अतः गन्धक की अधिकतम संयोज्यता ६ हो सकती है—अर्थात् गन्धक के चारों ओर १२ ऋणाणुओं का एक वलय बन जाता है।

```
      F
   F :..: F
  F : S : F
      F
```

SF_6

बाहर ऋणाणुओं का वलय' बहुधा अपवाद रूप से ही मिलता है, अधिकतर तो आठ ऋणाणुओं का वलय ही पाया जाता है।

हाइड्रोजन सलफाइड, या सलफुरेटेड हाइड्रोजन, H_2S— बहुत से कार्बनिक पदार्थों के खोह जाने पर (putrefy) जो दुर्गन्धमय गैसें निकलती हैं उनमें से हाइड्रोजन सलफाइड भी एक है। सन् १७७७ में शीले (Scheele) ने इस गैस की पहले बार विवेचना की। यह गैस निम्न प्रतिक्रियाओं द्वारा बनायी जा सकती है—

(१) हाइड्रोजन और उबलते हुये गन्धक के योग से—

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$

(२) हाइड्रोजन और सलफाइडों के योग से—

$$Sb_2S_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2S \uparrow$$

(३) सलफाइडों पर पानी या अम्ल के प्रभाव से —

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S \uparrow$$

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S \uparrow$$

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S \uparrow$$

(४) कार्बनिक द्रव्यों और गन्धक के योग से, जैसे वैसलीन या मोम को गन्धक के साथ गरम करके।

प्रयोगशालाओं में गुणात्मक विश्लेषण में हाइड्रोजन सलफाइड गैस का बहुत उपयोग होता है। इसके बनाने के लिये "किप-उपकरण" (Kipp's apparatus) का बहुत प्रयोग होता है। इस उपकरण में एक पर एक, इस प्रकार तीन काँच के गोले होते हैं। नीचे वाले दो गोले तो आपस में जुड़े रहते हैं, पर ऊपर वाला गोला अलग होता है। इसमें एक लम्बा नल होता है, जो नीचे वाले गोले तक आता है। बीच वाले गोले में एक नली और स्टॉप कॉक होता है जिससे गैस निकाली जा सकती है। बीच वाले गोले में लोह माक्षिक या आयरन सलफाइड के बड़े बड़े टुकड़े रखते हैं, और ऊपर वाले गोले में होकर नीचे वाले गोले में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड भरा जाता है। सलफ्यूरिक ऐसिड फेरस सलफाइड के संसर्ग में आते ही हाइड्रोजन सलफाइड गैस देता है—

चित्र ११७—किप-उपकरण

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$

यह गैस बीच के गोले में भर जाती है। धीरे धीरे जब गैस का दाब अधिक हो जाता है, तो ऐसिड इस दाब के कारण ऊपर वाले गोले में उठ आता है, ऐसा होने पर ऐसिड फेरस सलफाइड पर से अलग हो जाता है, और प्रतिक्रिया बन्द हो जाती है। स्टॉप कॉक खोल कर गैस बाहर निकाल

लेते हैं। ऐसा करने पर बीच वाले गोले के भीतर गैस का दाब फिर कम हो जाता है, और इसलिये ऊपर वाले गोले का ऐसिड फिर नीचे वाले गोले में होता हुआ बीच वाले गोले में फेरस सलफाइड के संपर्क में आ जाता है। इस प्रकार का क्रम चलता रहता है। इस उपकरण में सुविधा यह है, कि उतना ही फेरस सलफाइड खर्च होता है, जितनी गैस चाहिये। प्रतिक्रिया उतनी ही देर रहती है, जितनी देर हम गैस का उपयोग करते हैं।

शुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड—फेरस सलफाइड से बना हाइड्रोजन शुद्ध नहीं होता (काम लाते समय इसे पानी में होकर प्रवाहित करते हैं)। यदि शुद्ध गैस चाहिये तो एंटीमनी सलफाइड, Sb_2S_3, और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड (२ भाग सान्द्र ऐसिड में १ भाग पानी मिला कर) का उपयोग करना चाहिये—

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S$$

उपयोग से पूर्व इस गैस को भी पानी में धोना आवश्यक है।

शुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड कैलसियम या मेगनीशियम सलफाइड को ऐसिड से प्रभावित करके भी बना सकते हैं—

$$MgS + 2HCl = MgCl_2 + H_2S$$

मेगनीशियम हाइड्रोसलफाइड को ६०° तक गरम करने पर भी शुद्ध गैस निकलती है—

$$Mg(HS)_2 + H_2O = MgO + 2H_2S$$

मेगनीशियम हाइड्रोसलफाइड मेगनीशिया को पानी में आलम्बित करके फेरस सलफाइड द्वारा बनाये गये अशुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बनता है—

$$MgO + 2H_2S \rightleftharpoons Mg(HS)_2 + H_2O$$

यदि और शुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड प्राप्त करना हो तो द्रव वायु के योग से हाइड्रोजन सलफाइड को जमा ले। यह गैस तो ठोस हो जायगी, और इसके साथ जो हाइड्रोजन आदि अशुद्धियाँ हैं, वे न जमेंगी। इस प्रकार ये अलग हो जायंगी। अब ठोस हाइड्रोजन सलफाइड को गरम करें तो पहले जमी हुई अशुद्धियाँ उबल कर बाहर आवेंगी। थोड़ी देर के बाद शुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड निकलेगा।

हाइड्रोजन सलफाइड के गुण—हाइड्रोजन सलफाइड नीरंग गैस है जिसमें सड़े अंडे की सी दुर्गन्ध होती है। यदि गैस शुद्ध हो, तो उसमें इतनी तीव्र दुर्गन्ध नहीं होती। यह गैस बहुत विषैली है। १००० भाग हवा में १ भाग यह गैस हो, तो इस हवा में मृत्यु तक हो सकती है। हलके क्लोरीन को सूँघ कर इसका विषैला प्रभाव कुछ दूर किया जा सकता है।

यह गैस हवा की अपेक्षा थोड़ी भारी है। हाइड्रोजन की अपेक्षा इसका घनत्व १७ है। यह आसानी से द्रवीभूत की जा सकती है। इसका क्वथनांक –६१° है और हिमांक –८२·६°। पानी में ०° पर ४·४ आयतन और १५° पर ३·२ आयतन घुलती है।

आवर्त संविभाग के नियम के आधार पर पानी का द्रवणांक और क्वथनांक हाइड्रोजन सलफाइड से कम होना चाहिये। पर ऐसा नहीं है। यह इसलिये कि पानी का अणु गुणित है—$(H_2O)_2$ या $(H_2O)_3$। हाइड्रोजन सलफाइड का अणु गुणित नहीं है।

हाइड्रोजन सलफाइड हवा में आसानी से जलता है और जलने पर नीली ज्वाला निकलती है। प्रतिक्रिया के पदार्थ ऑक्सीजन की मात्रा पर निर्भर हैं —

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$
$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

इनमें से पहली प्रतिक्रिया का उपयोग "चान्स-क्लौस विधि" में किया जाता है जिसका उल्लेख पहले किया जा चुका है।

हाइड्रोजन सलफाइड हैलोजनों के योग से गन्धक और तत्संबंधी अम्ल देता है—

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$
$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S$$

हाइड्रोजन सलफाइड धातुओं के लवणों के विलयनों के साथ सलफाइड बनाता है। इनमें से कुछ सलफाइड पानी में विलेय हैं (इनके अवक्षेप नहीं आते, जैसे Na_2S, CaS), कुछ सलफाइड ऐसिडों में नहीं घुलते (As_2S_3, CuS, HgS), और कुछ ऐसिडों में घुलते हैं, पर अमोनिया विलयन में नहीं घुलते (जैसे FeS, MnS, ZnS आदि)। इन सलफाइडों के रंग भी कई प्रकार के होते हैं—HgS काला, As_2S_3 सुनहरा,

Sb_2S_3 नारंगी, CdS पीला, ZnS सफेद, MnS मांस के रंग सा इत्यादि। इस आधार पर प्रयोग-रसायन के परीक्षण में इनका महत्व विशेष है।

हाइड्रोजन सलफाइड अच्छा अपचायक रस भी है। यह फेरिक क्लोराइड को फेरस क्लोराइड में परिणत कर देता है—

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$$

यह पोटैसियम द्विक्रोमेट को क्रोमियम लवण में परिणत कर देता है—

$$K_2Cr_2O_7 = K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

$$H_2S + O = H_2O + S$$

अतः

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 + 3H_2S = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3S$$

हाइड्रोजन सलफाइड धातुओं के साथ गरम किये जाने पर हाइड्रोजन देता है और सलफाइड बनते हैं—

$$Sn + H_2S = SnS + H_2$$

हाइड्रोजन सलफाइड बहुत निर्बल अम्ल है जिसमें आयनों का विच्छेदन निम्न प्रकार होता है—

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

अतः $$क = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = ०\text{·}९१ \times १०^{-७}$$

और $$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$$

अतः $$क_2 = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} = १\text{·}२ \times १०^{-१५}$$

$$\therefore क_1 \times क_2 = १\text{·}१ \times १०^{-२२} = \frac{[H^+]^२[S^{--}]}{[H_2S]}$$

$$\therefore S^{--} = \frac{[H_2S] \times १\text{·}१ \times १०^{-२२}}{[H^+]^२}$$

यदि विलयन हाइड्रोजन सलफाइड से संतृप्त हो तो H_2S की सान्द्रता $= ०\text{·}१M$

$$\therefore S^{--} = \frac{१\text{·}१ \times १०^{-२३}}{[H^+]^२}$$

इस प्रकार स्पष्ट है, कि दूसरे वर्ग में, जिसमें विलयन काफी आम्ल होता है (अर्थात् $[H^+]$ की मात्रा काफी अधिक है), सलफाइड आयन की मात्रा कम होती है, और वे ही सलफाइड अवक्षिप्त होते हैं, जिनका विलेयता गुणनफल बहुत कम है (जैसे HgS, CuS आदि)। चौथे वर्ग में वे सलफाइड अवक्षिप्त होंगे जिनका विलेयता गुणक सापेक्षतः अधिक होगा। कुछ सलफाइडों की विलेयतायें और विलेयता गुणनफल नीचे दिये जाते हैं—

सलफाइड	०° पर विलेयता (ग्राम/लीटर)	विलेयता गुणनफल
AgS	$१·३७ \times १०^{-६}$	$१·६ \times १०^{-४९}$
CuS	$३·३६ \times १०^{-६}$	$८·५ \times १०^{-४५}$
HgS	$१·२५ \times १०^{-७}$	$४·० \times १०^{-५३}$
PbS	$८·६ \times १०^{-६}$	$४·२ \times १०^{-२८}$
Bi_2S_3	$१·८ \times १०^{-६}$	—
CdS	$१·३ \times १०^{-५}$	—
MnS	$६·०६ \times १०^{-५}$	$७·० \times १०^{-१६}$
FeS	$५·८७ \times १०^{-५}$	$१·५ \times १०^{-१९}$
ZnS	$६·८ \times १०^{-५}$	$१·२ \times १०^{-२३}$

हाइड्रोजन सलफाइड की पहिचान लेड ऐसीटेट से भिगोये हुये कागज द्वारा की जाती है। गैस के संपर्क में आने पर यह कागज काला पड़ जायगा क्योंकि प्रतिक्रिया में लेड सलफाइड, PbS, बनता है जो काला है।

हाइड्रोजन सलफाइड की मात्रा का आयतन-अनुमापन आयोडीन विलयन द्वारा किया जाता है। प्रतिक्रिया निम्न प्रकार है—

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

सलफाइड—इनका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। अधातुओं के सलफाइड अधिकतर अधातु और गन्धक के योग से बनाये जाते हैं। नाइट्रोजन सलफाइड, $N_4 S_4$, अवश्य अपवाद है जो क्लोरोफार्म में घुले गन्धक क्लोराइड, S_2Cl_2 और अमोनिया गैस के योग से बनता है।

धातुओं के सलफाइड बनाने में निम्न विधियों में से किसी का उपयोग किया जा सकता है—

१. धातु और गन्धक साथ साथ गला कर।
२. धातु के किसी यौगिक को गन्धक के साथ गला कर।
३. धातु के सलफेट को कार्बन द्वारा अपचित करके।
४. हाइड्रोजन सलफ़ाइड द्वारा अवक्षेपण करके।
५. क्षारों पर हाइड्रोजन सलफाइड के योग से।

$$Fe + S = FeS$$
$$2CuO + 2S = Cu_2S + SO_2$$
$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$$ (६००° पर)
$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2HNO_3$$
तथ $$CaO + H_2S = CaS + H_2O$$
$$Ba(OH)_2 + H_2S = BaS + 2H_2O$$

इन सलफाइडों में सोडियम और पोटैसियम के सलफाइड ही विलेय हैं, (अन्यों के कुछ पोलिसलफाइड—बहुसलफाइड—भी विलेय हैं)। ये सलफाइड जल के संपर्क से उदविच्छेदित हो जाते हैं—

$$K_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2KOH + H_2S$$

और इस प्रतिक्रिया के कारण विलयनों में हाइड्रोजन सलफाइड की गन्ध आती है। पार्थिव क्षार तत्त्वों के सलफाइड पानी में अविलेय हैं, पर फिर भी उनका भी विभाजन हो जाता है—

$$CaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + H_2S$$

ऐल्यूमीनिअम और क्रोमियम के सलफाइडों का पानी द्वारा पूर्ण विभाजन हो जाता है—

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

पारे का सलफाइड हवा में गरम किये जाने पर पारा देता है—

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

कुछ सलफाइड जैसे आर्सेनिक और एण्टीमनी के हवा में जलते हैं, और ऑक्साइड देते हैं, ताम्र सलफाइड भी हवा में गरम होने पर ऑक्साइड देता है—

$$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$$
$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$$

पर कुछ सलफाइड हवा में गरम किये जाने पर सलफेट देते हैं—

$$BaS + 2O_2 = BaSO_4$$

ऐसिडों के योग से सलफाइड बहुधा हाइड्रोजन सलफाइड देते हैं—

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$
$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$$

पर पारे, सीसे, बिसमथ, ताँबे, और आर्सेनिक के सलफाइडों पर केवल नाइट्रिक ऐसिड का प्रभाव पड़ता है। प्रकृति में पाये जाने वाले कठोर सलफाइडों पर यह प्रभाव धीरे धीरे होता है। नाइट्रिक ऐसिड में ब्रोमीन मिलाने पर प्रतिक्रिया आसानी से होती है। पारे का सलफाइड अम्लराज या पोटैसियम क्लोरेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से आसानी से घुलता है। इन प्रतिक्रियाओं में नाइट्रेट, सलफेट और गन्धक बनता है—

$$CuS + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O + S$$
$$CuS + 8HNO_3 = CuSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

पोलिसलफाइड या बहुसलफाइड—यदि सोडियम, पोटैसियम, अमोनियम या कैलसियम सलफाइडों को गन्धक द्वारा प्रभावित करें, तो बहुधा गन्धक घुल जाता है, और पीला या गहरे या लाल रंग का विलयन बनता है। इन विलयनों में Na_2S_3, K_2S_5, $(NH_4)_2Sx$, CaS_5, आदि संगठनों के जो यौगिक बनते हैं, उन्हें बहुसलफाइड कहते हैं, क्योंकि इनमें संयोज्यता के साधारण अनुपात की अपेक्षा अधिक गन्धक होता है। प्रयोगशाला में पीले अमोनियम सलफाइड का बहुत उपयोग होता है। यह अमोनिया के विलयन में गन्धक पुष्प आलम्बित करके हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके बनाया जाता है। धीरे धीरे यह गन्धक घुल जाता है।

इन बहुसलफाइडों का संगठन निम्न प्रकार का है—

$$K—S—S—S—S—S—K$$

अथवा

$$K_2 \left[\begin{matrix} S \nwarrow & & \nearrow S \\ & S & \\ S \swarrow & & \searrow S \end{matrix} \right]$$

हाइड्रोजन परसलफाइड—सन् १७७७ में शीले (Scheele) ने देखा कि यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन को बर्फ में ठंढा किया

जाय, और इसमें कैलसियम बहुसलफाइड का बिलयन धीरे धीरे छोड़ा जाय, तो एक पीला तेल पृथक् होता है, जो हाइड्रोजन परसलफाइड है—

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2$$

यदि कैलसियम बहुसलफाइड में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड छोड़ा जाय, तो केवल गन्धक अवक्षिप्त होगा—

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S + S$$

हाइड्रोजन परसलफाइड के पीले तेल में H_2S_2 के अतिरिक्त H_2S_3 भी है। ये दोनों अस्थायी पदार्थ हैं, और धीरे धीरे गन्धक और हाइड्रोजन सलफाइड में परिणत हो जाते हैं।

इस पीले तेल में तीक्ष्ण गन्ध होती है। इसका घनत्व १·७ है, यह बैंज़ीन और कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है, पर एलकोहल में कम घुलता है और इसके द्वारा विभाजित भी हो जाता है।

सन् १८८५ में सेबातिये (Sabatier) ने मिश्रित हाइड्रोजन परसलफाइड को क्षीण दाब में स्रवित करके कई अंशों में पृथक् किया। ४०-१०० मि० मी० दाब के बीच में जो अंश मिला वह H_2S_2 और H_2S_4 के बीच का था—संभवतः H_2S_2 और घुले हुये गन्धक का मिश्रण था। सन् १९०८ में हॉन (Hohn) ने मिश्रित तेल में से दो अंश प्राप्त किये—(१) हाइड्रोजन त्रिसलफाइड—हलका पीला द्रव; घनत्व १·४९६, द्रवणांक −५२°, क्वथनांक ४३-५०°/४·५ मि० मी०। (२) हाइड्रोजन द्विसलफाइड H_2S_2 पीला द्रव, घनत्व १·३७६, क्वथनांक ७४°। यह दूसरा द्रव सापेक्षतः जल्दी विभाजित होता है। तेल में निम्न साम्य मिलता है—

$$S:S\begin{matrix} / H \\ \backslash H \end{matrix} \rightleftharpoons HS.SH$$

$$S:S:S\begin{matrix} / H \\ \backslash H \end{matrix} \rightleftharpoons S:SH.HS \rightleftharpoons H.S.S.S.H$$

गन्धक के फ्लोराइड—गन्धक फ्लोरीन गैस में स्वतः जल उठता है और एक नीरंग गैस **गन्धक षटफ्लोराइड**, SF_6, मिलती है। इसे १९०० में मोयसाँ (Moissan) और लेबो (Lebeau) ने तैयार किया था। यह गैस नाइट्रोजन की तरह निष्क्रिय है, पर उबलते हुये सोडियम द्वारा विच्छिन्न हो जाती है—

$$SF_6 + 8Na = Na_2S + 6NaF$$

इसका आपेक्षिक घनत्व ७३ है, और यह –५५° पर जमती है। गलित कॉस्टिक पोटाश, तप्त लेड क्रोमेट या ताँबे की भी इस पर कोई प्रतिक्रिया नहीं होती। हाइड्रोजन सलफाइड और गन्धक षट्फ्लोराइड के योग से हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और गन्धक मिलता है—

$$SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S$$

निष्क्रियता में यह फ्लोराइड कार्बन चतुःक्लोराइड के समान है क्योंकि दोनों में अधिकतम संयोज्यता द्वारा हैलोजन संयुक्त हैं।

गन्धक एक-क्लोराइड, S_2Cl_2—फॉसफोरस त्रिक्लोराइड के समान बनाया जाता है। सन् १८८४ में थामसन (Thomson) ने भभके में गन्धक गला कर उस पर क्लोरीन गैस प्रवाहित की—

$$S_2 + Cl_2 = S_2Cl_2$$

व्यापारिक मात्रा में यह कार्बन द्विसलफाइड और क्लोरीन के योग से बनाया जाता है—

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

इस प्रतिक्रिया में यह उत्पन्न कार्बन चतुःक्लोराइड तो मुख्य पदार्थ है, और गन्धक क्लोराइड गौण।

गन्धक एक-क्लोराइड पीला द्रव है जिसमें तीक्ष्ण दुर्गन्ध होती है। नम हवा में यह धुंआँ देती है। द्रव का घनत्व १·७०६ है और क्वथनांक १३८°। यह –८०° पर जमता है। इसका वाष्प घनत्व ६७·६ है। पानी के योग से इसमें निम्न प्रतिक्रिया होती है—

चित्र ११८—गन्धक एक-क्लोराइड तैयार करना

$$2S_2Cl_2 + 3H_2O = 4HCl + H_2S_2O_3 + 2S$$

यह प्रतिक्रिया धीरे धीरे होती है। थायोसलफ्यूरिक ऐसिड के अतिरिक्त इस प्रतिक्रिया में गन्धक के अनेक अन्य ऑक्सि ऐसिड भी बनते हैं (जैसे पंचथायोनिक ऐसिड, $H_2S_5O_6$ आदि)। धातुओं के साथ गरम करने पर यह विभाजित हो जाता है।

गन्धक क्लोराइड में ६६ प्रतिशत तक गन्धक आसानी से घुल जाता है। इस क्लोराइड का मुख्यतः उपयोग रबर के परिपक्व (वल्केनाइज) करने में है। इस काम के लिये बन्द कमरे में रबर को रखते हैं, और गन्धक क्लोराइड वाष्पों से संतृप्त करते हैं। अथवा बेंज़ीन में गन्धक क्लोराइड घोलते हैं, और फिर इससे रबर का योग कराते हैं।

संभवतः गन्धक एक-क्लोराइड में निम्न दो रूपों का साम्य है—

$$S \rightarrow S\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \rightleftharpoons Cl—S—S—Cl$$

गन्धक द्विक्लोराइड, SCl_2—गन्धक एक-क्लोराइड को क्लोरीन द्वारा संतृप्त करने पर यह बनता है—

$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2$$

यह गहरे लाल रंग का द्रव है। गरम करने पर यह गन्धक एक-क्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$2SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2$$

गन्धक चतुःक्लोराइड, SCl_4—यदि गन्धक एकक्लोराइड को −२२° तक ठंडा किया जाय और फिर देर तक क्लोरीन गैस से संतृप्त करें, तो यह बनता है। यह पीला-भूरा द्रव है। जम कर यह पीला सफेद ठोस पदार्थ देता है जिसका द्रवणांक −३०° है। यह अस्थायी पदार्थ है,—हवा के तापक्रम पर आते ही विभाजित हो जाता है—

$$2SCl_4 = S_2Cl_2 + 3Cl_2$$

पानी के साथ प्रतिक्रिया करके यह सलफ्यूरस और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$SCl_4 + 3H_2O = H_2SO_3 + 4HCl$$

गन्धक एक ब्रोमाइड, S_2Br_2—गन्धक और ब्रोमीन को बन्द नली में साथ साथ गरम करने पर यह बनता है। इसका क्वथनांक ५७°/०·२२ मि. मी., और द्रवणांक −४६° है। यह लाल रङ्ग का है।

गन्धक के आयोडाइड नहीं ज्ञात हैं।

गन्धक के ऑक्साइड—गन्धक के निम्न ऑक्साइड ज्ञात हैं जो गन्धक के किसी न किसी ऐसिड के अनुद या एनहाइड्राइड हैं—

ऑक्साइड	ऐसिड जिसका अनुद है
(१) गन्धक एकौक्साइड, SO	सलफौक्सिलिक, H_2SO_2
(२) गन्धक द्विऑक्साइड, SO_2	सलफ्यूरस, H_2SO_3
(३) गन्धक सेस्क्विऑक्साइड, S_2O_3	हाइपोसलफ्यूरस, $H_2S_2O_4$
(४) गन्धक त्रिऑक्साइड, SO_3	सलफ्यूरिक, H_2SO_4
(५) गन्धक सप्तौक्साइड, S_2O_7	परसलफ्यूरिक, $H_2S_2O_8$
(६) गन्धक चतुःऑक्साइड, SO_4	एक-परसलफ्यूरिक, H_2SO_5

गन्धक एकौक्साइड, SO—गन्धक द्विऑक्साइड और गन्धक की मिश्रित वाष्पों में विद्युत् विसर्ग प्रवाहित करने पर यह बनता है। यदि गन्धक को ऑक्सीजन में कम दाब पर जलायें, तो द्विऑक्साइड के साथ यह भी थोड़ा सा बनता है। यह गैस नीरंग है, और बड़ी सुकुमार है अर्थात् पानी या चिकनाई के योग से शीघ्र विभाजित हो जाती है। १८०° पर यह १ मिनट में ही पूर्ण रूप से विभक्त हो जाता है। ऑक्सीजन के साथ मिला कर विद्युत् चिनगारी प्रविष्ट करते ही, यह द्विऑक्साइड में परिणत हो जाता है। क्षारों के योग से यह एक द्रव देता है जो संभवतः सोडियम सलफौक्ज़ेलेट, Na_2SO_2 हो।

$$2NaOH + SO = Na_2SO_2 + H_2O$$

यह द्रव नील रंग को विरंजित कर देता है।

गंधक सेस्क्विऑक्साइड या एकार्ध ऑक्साइड, S_2O_3—गलाये गये गन्धक त्रिऑक्साइड में १५° पर गन्धक घोलने पर यह बनता है। यह नील-हरे रंग का मणिभीय पदार्थ है जो धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड में घुल कर नीला विलयन देता है। यह भी अस्थायी पदार्थ है और शीघ्र विभक्त हो जाता है।

$$2S_2O_3 = 3SO_2 + S$$

इसका धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड में नीला विलयन कुछ रंगों (जैसे थायो-पायरोनिन) के व्यवसाय में काम आता है।

गन्धक द्विऑक्साइड, SO_2 —गन्धक जलाने से जो वाष्प उठती है, उससे हमारा परिचय पुराना है। इस वाष्प या धूम का उपयोग गन्दी हवा को शुद्ध करने और कपड़ों के रंगों को उड़ाने में किया जाता रहा है। सन् १७०२ में स्टाल (Stahl) ने यह देखा कि यह गैस क्षारों के संयोग से विचित्र लवण देती है जो सलफाइड और सलफेटों के बीच के हैं। स्टाल के समय में फ्लोजिस्टनवाद का प्रभुत्व था अतः इस गैस का नाम **फ्लोजिस्टिकेटित विट्रिओलिक ऐसिड** रक्खा गया। सन् १७७८ में प्रीस्टले (Priestley) ने सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और पारे को गरम करके शुद्ध गन्धक द्विऑक्साइड गैस तैयार की। उसने इस गैस का नाम "विट्रिओलिक ऐसिड एयर" रक्खा था। लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने १७७७ में इस गैस की ठीक रचना निर्धारित की।

गन्धक द्विऑक्साइड वायु के प्रवाह में गन्धक जला कर अथवा लोह माक्षिक (आयरन पायरायटीज़) को तपा कर बहुधा बनाया जा सकता है।

$$S + O_2 = SO_2$$
$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

इस प्रकार प्राप्त गैस में हवा का नाइट्रोजन भी मिला रहता है। पर फिर भी लोह माक्षिक द्वारा प्राप्त गैस बड़ी सस्ती पड़ती है। यह ध्यान रहे कि इस प्रकार प्राप्त गैस में आर्सेनिक ऑक्साइड भी होता है। यदि गैस का यह मिश्रण पानी में प्रवाहित किया जाय, तो गन्धक द्विऑक्साइड काफी घुल जाता है। इस विलयन को गरम करने पर लगभग शुद्ध गन्धक द्विऑक्साइड गैस ही निकलेगी। इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में प्रवाहित करके शुष्क किया जा सकता है, और फिर दाब बढ़ा कर द्रवीभूत कर सकते हैं।

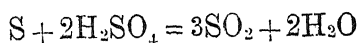
अपचयन द्वारा गंधक द्विऑक्साइड—प्रयोगशालाओं में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड को ताँबे, पारे या कार्बन (कोयले) द्वारा अपचित करके गन्धक द्विऑक्साइड गैस तैयार करते हैं—

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$C + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

सरल विधि यह है कि एक फ्लास्क में ताँबा (५० ग्राम) लो, और फ्लास्क में थिसेल-फनेल और वाहक नली लगाओ। फनेल द्वारा सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड ताँबे पर छोड़ते जाओ। फ्लास्क को बर्नर से गरम करो। गन्धक द्विऑक्साइड गैस निकलेगी। हवा की अपेक्षा से इसका घनत्व २·२६ है अतः हवा के स्थानापन्न द्वारा सरलता से यह इकट्ठा की जा सकती है।

सान्द्र सलफ्यूरिक एसिड का अपचयन चाँदी या गन्धक द्वारा भी किया जा सकता है—

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

चित्र ११६—बाइसलफाइट से गन्धक द्विऑक्साइड गैस तैयार करना

बाइसलफाइट द्वारा गन्धक द्विऑक्साइड—सान्द्र सलफ्यूरिक एसिड में उतना ही पानी मिला कर यदि सोडियम बाइसलफाइट पर डाला जाय, तो गन्धक द्विऑक्साइड गैस निकलती है।

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$

इस विधि द्वारा यह गैस बड़ी आसानी से तैयार की जा सकती है।

गन्धक द्विऑक्साइड का सूत्र—गन्धक जब ऑक्सीजन में जलता है तो आयतन में कोई परिवर्तन नहीं होता। अतः १ आयतन गन्धक द्विऑक्साइड में एक आयतन ऑक्सीजन है अतः इस गैस का सूत्र $S_नO_2$ हुआ। इस गैस का हाइड्रोजन की अपेक्षा वाष्प घनत्व ३२ है अतः अणुभार ६४ है। अतः

$$S_नO_2 = न \times ३२ + १६ \times २ = ६४$$
$$\therefore न = १$$

अतः इस गैस का सूत्र SO_2 हुआ।

गैस के गुण—यह नीरंग गैस है। इसमें दम घुटाने वाली गन्ध होती है। यह विषैली है, अतः इसका धुआँ कीटाणुओं को मारने में काम आता है। इस काम के लिये आजकल फॉर्मेलडीहाइड का व्यवहार अधिक होता है,

क्योंकि यह कपड़े का रंग नष्ट नहीं करता (गन्धक द्विऑक्साइड से रंग भी उड़ जाता है) ।

यह गैस साधारण तापक्रम पर ही २-४ वातावरण के दाब से द्रवीभूत की जा सकती है। यह द्रव नीरंग है और –१०° पर उबलता है। अतः साधारण द्रावण मिश्रण ही इस गैस को द्रवीभूत कर सकता है। इस द्रव में अनेक लवण विलेय हैं, और लवण घुल कर इसमें आयनीकृत भी होते हैं (पानी की माध्यमिक संख्या ८१ है, और इस द्रव की १३·७५)।

चित्र १२०—SO_2 का द्रवीभवन

यह गैस पानी में अच्छी तरह घुलती है— ०° पर १ आयतन पानी में ७९·७९ आयतन और २०° पर ३९.३७ आयतन।

(१) यह गैस ऊँचे तापक्रम तक गरम की जाने पर निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार विभक्त हो जाती है—

$$3SO_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + S$$

सूर्य के प्रकाश से भी इसी प्रकार का परिवर्तन होता है। यदि लम्बी नली में यह गैस ली जाय और सूर्य के प्रकाश में आलोकित की जाय, तो गन्धक त्रिऑक्साइड का श्वेत बादल सा उठेगा।

(२) प्लैटिनम के समान उत्प्रेरकों की विद्यमानता में यह गैस ऑक्सीजन से संयुक्त होकर त्रिऑक्साइड देती है—

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

(३) क्लोरीन के साथ संयुक्त होकर यह सलफ्यूरिक क्लोराइड देती है—

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

यह प्रतिक्रिया कपूर द्वारा उत्प्रेरित होती है। ब्रोमीन और फ्लोरीन के साथ सलफ्यूरिल ब्रोमाइड, SO_2Br_2 और फ्लोराइड, SO_2F_2 भी बनते हैं।

(४) गन्धक द्विऑक्साइड वस्तुओं के जलने में सहायक नहीं है पर यदि इस गैस में पोटैसियम धातु को गरम करें तो यह जल उठता है—

$$3SO_2 + 4K = \underset{\text{सलफाइट}}{K_2SO_3} + \underset{\text{थायोसलफेट}}{K_2S_2O_3}$$

(५) वंग (टिन) और लोहे का चूर्ण भी गरम करने पर इस गैस में जलता है—

$$3Fe + SO_2 = 2FeO + FeS$$
$$3Sn + SO_2 = 2SnO + SnS$$

(६) यदि लेड़ परौक्साइड़ को चमचे में गरम करके इस गैस में रक्खा जाय तो यह दहकने लगता है, और सफेद लेड सलफेट बनता है—

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$$

(७) इसका पानी में विलयन थोड़ा सा अम्लीय होता है, पर सलफ्यूरस ऐसिड शुद्ध रूप में विलयन में से अलग नहीं किया जा सकता—

$$H_2O + SO_2 = H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$
$$\rightleftharpoons 2H^+ + SO_3^{--}$$

क्षारों के साथ यह गैस **सलफाइट** और **बाइसलफाइट**, दो प्रकार के लवण देती है—

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$
$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$$
$$CaO + SO_2 = CaSO_3$$

सलफ्यूरस ऐसिड – जैसा अभी कहा जा चुका है, गन्धक द्विऑक्साइड गैस पानी में घुल कर हलका सा अम्ल देती है जो नीले लिटमस को लाल कर देता है। यह अम्ल सलफ्यूरस ऐसिड है। इसमें मुक्त द्विऑक्साइड की गन्ध होती है। विलयन में से शुद्ध मुक्त अम्ल कभी पृथक् नहीं किया जा सका है। यदि पानी-गैस का संतृप्त विलयन खूब ठंढा किया जाय तो गन्धक द्विऑक्साइड के हाइड्रेट, $SO_2 . 7H_2O$, के मणिभ मिलेंगे।

ऐसिड के विलयन को गरम करने पर गन्धक द्विऑक्साइड गैस निकलती है—

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2O + SO_2$$

पर यदि ऐसिड के विलयन को बन्द नली में गरम किया जाय तो १५०° पर गन्धक पृथक् होगा। प्रतिक्रिया में पहले तो हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड बनता है—

$$3H_2SO_3 = H_2S_2O_4 + H_2SO_4 + H_2O$$
$$= 2H_2SO_4 + S + H_2O$$

सलफ्यूरस ऐसिड में विरंजक गुण हैं, अर्थात् प्राकृतिक रंगों को यह उड़ा देता है। इस प्रकार इसका उपयोग ऊन और टोपों के तृणों का रंग उड़ाने में होता है। गन्ने के रस की सफ़ाई भी इससे होती है। रंग उड़ने का कारण संभवतः अपचयन प्रतिक्रिया है—

$$SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2H$$

अथवा कभी कभी यह कार्बनिक अणुओं से संयुक्त होकर नीरंग पदार्थ भी देता है, और इसलिए रंग उड़ जाता है।

अपचयन प्रतिक्रियायें—गन्धक द्विऑक्साइड, और सलफ्यूरस ऐसिड और सलफाइड इन तीनों में प्रबल अपचायक गुण हैं जैसा कि निम्न प्रतिक्रियाओं से स्पष्ट है—

(१) हवा में सलफ्यूरस ऐसिड सलफ्यूरिक में परिणत हो जाता है, और इसी प्रकार सलफाइट से सलफेट बन जाते हैं—

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$
$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

(२) सलफ्यूरस ऐसिड हैलोजनों के योग से सलफ्यूरिक ऐसिड बन जाता है—

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$
$$H_2SO_3 + Br_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HBr$$
$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

सलफ्यूरस ऐसिड के विलयन का अनुमापन आयोडीन से किया जा सकता है। पर प्रक्रिया में सलफ्यूरस ऐसिड के विलयन को आयोडीन के विलयन में छोडना चाहिए, न कि उलटा (ऐसिड में आयोडीन)। नहीं तो निम्न प्रतिक्रिया भी आरंभ हो जायगी—

$$SO_2 + 4HI = 2I_2 + 2H_2O + S$$

(३) सलफ्यूरस ऐसिड फेरिक लवणों को फेरस में परिणत कर देता है—

$$2FeCl_3 + H_2SO_3 + H_2O = 2FeCl_2 + 2HCl + H_2SO_4$$

(४) सलफ्यूरस ऐसिड पोटैसियम आयोडेट में से आयोडीन मुक्त कर देता है—

$$2KIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2 + 2KHSO_4 + 3H_2SO_4$$

इस मुक्त आयोडीन का हाइपो या आर्सीनियस ऑक्साइड के विलयन द्वारा अनुमापन किया जा सकता है।

(५) गन्धक द्विऑक्साइड या सलफ्यूरस ऐसिड पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को निरंजित कर देता है--

$$2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

(६) पोटैसियम द्विक्रोमेट के आम्ल विलयन का पीला रंग भी सलफ्यूरस ऐसिड द्वारा हरा पड़ जाता है —

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

$$3O + 3SO_2 = 3SO_3$$

$$3SO_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

सलफाइट—सलफ्यूरस ऐसिड द्विभास्मिक ऐसिड है, अतः इसके लवण दो श्रेणियों के होंगे—बाइसलफाइट, या ऐसिड सलफाइट और सलफाइट—

बाइसलफाइट	सामान्य सलफाइट
$NaHSO_3$	Na_2SO_3
$Ca(HSO_3)_2$	$CaSO_3$

कास्टिक सोडा के विलयन के दो भाग करो। एक भाग को गन्धक द्विऑक्साइड द्वारा संतृप्त करो। संतृप्त होने पर विलयन आम्ल हो जायगा।

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$

$$= Na^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{--}$$

बाइसलफाइट के आयनीकरण द्वारा जो हाइड्रोजन आयनें बनती हैं, वे विलयन को आम्ल कर देती हैं।

गन्धक द्विऑक्साइड द्वारा संतृप्त विलयन में कास्टिक सोडा के विलयन का दूसरा भाग मिला दो। इस विलयन को सुखा देने पर सामान्य सोडियम सलफाइट के मणिभ $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ मिलते हैं। इस सलफाइट का विलयन उदविच्छेदन के कारण कुछ क्षारीय होता है—

$$Na_2SO_3 = 2Na^+ + SO_3^{--}$$

$$SO_3^{--} + H_2O = HSO_3^- + OH^-$$

सलफाइट लवण बेरियम क्लोराइड के साथ सफेद अवक्षेप बेरियम सलफाइट, $BaSO_3$, का देते हैं, पर यह अवक्षेप हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय है।

$$BaCl_2 + Na_2SO_3 = 2NaCl + BaSO_3 \downarrow$$

बेरियम सलफाइट के हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड वाले विलयन में यदि ब्रोमीन या क्लोरीन जल छोड़ा जाय तो बेरियम सलफाइट का उपचयन हो जाता है और बेरियम सलफेट का अवक्षेप आता है—

$$BaSO_3 + Br_2 + H_2O = BaSO_4 \downarrow + 2HBr$$

मेटाबाइसलफाइट—यदि सोडियम बाइसलफाइट के विलयन में एलकोहल मिलाया जाय तो लवण, $NaHSO_3$, अवक्षिप्त हो जाता है। पर यदि इसे गन्धक द्विऑक्साइड के आधिक्य के साथ वाष्पीभूत किया जाय तो **सोडियम मेटाबाइसलफाइट**, $Na_2S_2O_3$, प्राप्त होता है। सोडियम कार्बोनेट, $Na_2CO_3.H_2O$, के ऊपर गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करने पर भी यह बनता है।

$$Na_2CO_3 + 2SO_2 = Na_2O.2SO_2 + CO_2$$

इसका उपयोग फोटोग्राफी में होता है।

सलफ्यूरस ऐसिड की रचना—सलफ्यूरस ऐसिड को निम्न दो सूत्रों में से किसी सूत्र द्वारा व्यक्त कर सकते हैं—

$$\underset{(१)}{OH.SO.OH} \quad \text{या} \quad \underset{(२)}{H.SO_2.OH}$$

इनमें से पहला तो सच्चा सलफ्यूरस सूत्र है, और दूसरा सलफोनिक सूत्र है। दोनों ही के पक्ष में कुछ युक्तियाँ मिलती हैं, जिनका हम उल्लेख करेंगे।

सलफ्यूरस सूत्र तो समसंगतिक (symmetrical) है और सलफोनिक सूत्र विषम संगतिक है।

सलफ्यूरस—थायोनिल क्लोराइड, $SOCl_2$, के उदविच्छेदन से सलफ्यूरस ऐसिड बनता देखा गया है, अतः इसका सूत्र समसंगतिक होना चाहिये—

$$SO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + 2H_2O = SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2HCl$$

थायोनिल क्लोराइड एथिल एलकोहल के योग से द्विएथिल सलफाइट देता है। यह यौगिक कॉस्टिक सोडा के योग से फिर सोडियम सलफाइट देता है। ये प्रतिक्रियायें समसंगतिक सूत्र का समर्थन करती हैं—

$$SO\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \xrightarrow{2C_2H_5OH} SO\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2HCl \xrightarrow{2NaOH} SO\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

सलफोनिक—(१) सोडियम बाइसलफाइट और कास्टिक पोटाश के योग से सोडियम पोटैसियम सलफाइट, $Na.K.SO_3$, बनता है। इसी प्रकार पोटैसियम बाइसलफाइट और कास्टिक सोडा के योग से पोटैसियम सोडियम बाइसलफाइट, $KNaSO_3$, बनता है। अगर सलफ्यूरस ऐसिड समसंगतिक है, तो ये दोनों यौगिक एक ही होने चाहिये—

$$SO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

$$SO\begin{matrix} OK \\ ONa \end{matrix} \xleftarrow{NaOH} SO\begin{matrix} OK \\ OH \end{matrix} \qquad SO\begin{matrix} ONa \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{KOH} SO\begin{matrix} ONa \\ OK \end{matrix}$$

पर वस्तुतः दोनों लवण परस्पर बिल्कुल भिन्न हैं। मणिभीकरण करने पर दोनों के मणिभों में पानी की मात्रा पृथक् पृथक् है। इन दोनों पर एलकोहल का प्रभाव भी भिन्न है, दोनों से दो भिन्न एथिल सलफाइड बनते हैं। अतः सलफ्यूरस ऐसिड का सूत्र विषमसंगतिक मानना पड़ेगा—

$$SO_2\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \rightarrow SO_2\begin{matrix} K \\ ONa \end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5OH} SO_2\begin{matrix} K \\ OC_2H_5 \end{matrix} + NaOH$$

$$SO_2\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \rightarrow SO_2\begin{matrix} Na \\ OK \end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5OH} SO_2\begin{matrix} Na \\ OC_2H_5 \end{matrix} + KOH$$

(२) हम अभी ऊपर कह चुके हैं कि थायोनिल क्लोराइड और एथिल एलकोहल के योग से द्विएथिल सलफाइट बनता है। इसका क्वथनांक १६१° है। यह समसंगतिक यौगिक है।

$$SO\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + 2C_2H_5OH = SO\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2HCl$$

इस द्विएथिल सलफाइट के अतिरिक्त एक और ऐसा ही यौगिक सोडियम सलफाइट और एथिल आयोडाइड के योग से बनता है—

$$2C_2H_5I + Na_2SO_3 = (C_2H_5)_2SO_3 + 2NaI$$

इस एथिल सलफाइट का क्वथनांक २१३·४° है, और यह समसंगतिक भी नहीं है क्योंकि यह कॉस्टिक सोडा के योग से सोडियम एथिल सलफोनेट देता है, जो एथिल सलफोनिक ऐसिड का सोडियम लवण है। यह सलफोनिक ऐसिड मरकप्टान, C_2H_5SH, के उपचयन से बनता है—

$$C_2H_5SH \xrightarrow{O_2} SO_2\begin{cases} C_2H_5 \\ OH \end{cases} \xrightarrow{NaOH} SO_2\begin{cases} C_2H_5 \\ ONa \end{cases}$$

$$Na_2SO_3 = SO_2\begin{cases} Na \\ ONa \end{cases} + 2C_2H_5I \rightarrow SO_2\begin{cases} C_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} \rightarrow SO_2\begin{cases} C_2H_5 \\ ONa \end{cases}$$

इसलिये सोडियम सलफाइट और सलफ्यूरस ऐसिड दोनों ही के अणु विषमसंगतिक होने चाहिये।

बहुत संभव है कि सलफ्यूरस ऐसिड में समसंगतिक और विषम संगतिक दोनों सूत्रों का ही साम्य विद्यमान हो—

$$SO_2\begin{cases} H \\ OH \end{cases} \rightleftharpoons SO\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

अथवा

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\begin{cases} H \\ OH \end{cases} \rightleftharpoons O = S\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

अथवा

$$\begin{matrix} {}^{-}O \leftarrow \\ {}^{-}O \leftarrow \end{matrix} \overset{++}{S}\begin{cases} H \\ OH \end{cases} \rightleftharpoons \overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{S}\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

इनमें से अन्तिम दो सूत्र अर्ध-ध्रुवीय बन्धनों द्वारा व्यक्त किये गये हैं। ऋणाणु संगठन भी इसी बात का समर्थन करता है। सलफाइट आयन, SO_3^{--} में संयोज्य ऋणाणुओं का योग (६+६×३+२)=२६ है, और कुल परमाणु ४ हैं, अतः बन्धनों की संख्या = ½ (८×४ – २६) = ३. अतः सलफाइट आयन निम्न हुई—

$$\left[\begin{array}{c} O \\ \uparrow \\ O \leftarrow S \rightarrow O \end{array}\right]^{--}, \text{ न कि } \left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ O = S = O \end{array}\right]^{--}$$

अतः सलफाइट आयन की ऋणाणु रचना निम्न है—

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}\cdot\ddot{S}:\ddot{O}: \\ \cdot\cdot \;\; \cdot\cdot \;\; \cdot\cdot \end{array}\right]$$

गंधक त्रिऑक्साइड, SO_3—ब्रोडी (Brodie) ने यह देखा कि गन्धक द्विऑक्साइड और ओज़ोन के योग से एक सफेद मणिभीय यौगिक बनता है जो गन्धक-त्रिऑक्साइड है।

$$3SO_2 + O_3 \rightarrow 3SO_3$$

यह ऑक्साइड सलफ्यूरिक ऐसिड को फॉसफोरस पंचौक्साइड के आधिक्य के साथ स्रवण करने पर बनता है—

$$P_2O_5 + H_2SO_4 = 2HPO_3 + SO_3$$

फेरिक सलफेट के स्रवण द्वारा भी यह बनाया जा सकता है—

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

फिलिप्स (Phillips) ने सन् १८३१ में यह देखा कि यदि गन्धक द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन के मिश्रण को प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस के ऊपर ५००° तापक्रम पर प्रवाहित करें, तो गन्धक त्रिऑक्साइड बनता है—

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

व्हूलर (Wohler) ने देखा कि इस प्रतिक्रिया में लोहे, ताँबे या क्रोमियम के ऑक्साइड अथवा सिलवर वैनेडेट भी अच्छे उत्प्रेरक हैं, यदि इन्हें ६००°–७००° तक तप्त रक्खा जाय। यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। अतः प्रत्येक तापक्रम पर साम्य-स्थिति अलग अलग है। ४५०° पर २% गन्धक त्रिऑक्साइड विभक्त हो जाता है, और ७००° पर ४०% विभक्त होता है।

यदि लोह माक्षिक को गरम करके गन्धक द्विऑक्साइड लिया जाय और इसमें हवा मिलायी जाय, तो मिश्रित गैसों में

७% गन्धक द्विऑक्साइड
१०·४% ऑक्सीजन
८२·६% नाइट्रोजन

होते हैं। प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस पर भिन्न भिन्न तापक्रमों पर गन्धक त्रि-ऑक्साइड की प्रतिशतता निम्न प्रकार होगी—

तापक्रम	४३४°	५५०°	६४५°
SO_3 (%)	९९	८५	६०

क्योंकि ताप का शोषण निम्न प्रतिक्रिया में होता है—

$$2SO_3 + \text{४५ किलोकेलॉरी} \rightarrow SO_2 + O_2$$

अतः ज्यों ज्यों तापक्रम में वृद्धि होती है, गन्धक त्रिऑक्साइड अधिक विभक्त होता है।

प्लैटिनम की विद्यमानता में ४००° के नीचे यह प्रतिक्रिया बहुत ही कम होती है, क्योंकि प्रतिक्रिया का वेग नीचे के तापक्रम पर बहुत धीमा है। अधिक गन्धक त्रिऑक्साइड प्राप्त करने के लिये तापक्रम ४००°-४५०° के बीच में रक्खा जाता है।

गन्धक त्रिऑक्साइड के गुण—इसके तीन रूपांतर प्रसिद्ध हैं--

(१) ऐलफा-गंधक त्रिऑक्साइड—इसकी नीरंग सुइयाँ बर्फ के से रंग की होती हैं। इसका द्रवणांक १६·८° और क्वथनांक ४४·६° है।

(२) बीटा-गन्धक त्रिऑक्साइड—रेशमी आभा की ऐसबेस्टस सी सुइयाँ। द्रवणांक ३२·५°

(३) गामा-गन्धक त्रिऑक्साइड—देखने में बीटा-त्रिऑक्साइड के समान। यह बीटा-त्रिऑक्साइड के परिपूर्ण शुष्कीकरण से बनता है। द्रवणांक ६२·२° (१७४३ मि० मी० दाब पर) पर साधारण वायुमंडल के दाब पर बिना गले ही इसका ऊर्ध्वपातन होता है।

गन्धक त्रिऑक्साइड पानी के योग से उग्रता के साथ प्रतिक्रिया करता है और सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

इसी प्रकार यह भास्मिक ऑक्साइडों के साथ सलफेट देता है—

$$CaO + SO_3 = CaSO_4$$

आयोडीन के साथ $I_2(SO_3)_6$ देता है और टेल्यूरियम के साथ $Te(SO_3)$.

सलफ्यूरिक ऐसिड

सलफ्यूरिक ऐसिड या गन्धक का तेज़ाब का प्रथम उल्लेख गेबर (Geber) ने किया। उसने यह ऐसिड फिटकरी के स्रवण से बनाया—

$$Al_2(SO_4) + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2SO_4$$

बेसिल वैलेंटाइन (Basil Valentine) ने यही ऐसिड कसीस (फेरस सलफेट), $FeSO_4.7H_2O$, के स्रवण से प्राप्त किया—

$$2FeSO_4 + H_2O = Fe_2O_3 + SO_2 + H_2SO_4$$

लेमरी (Lemery) और ले फेव्रे (Le Fevre) ने इसी ऐसिड को गन्धक और शोरे को पानी की प्याली के ऊपर जला कर तैयार किया—

$$3KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + 3O$$
$$S + 3O = SO_3$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

वार्ड (Ward) ने इस प्रतिक्रिया के अनुसार सलफ्यूरिक ऐसिड बनाने का एक छोटा कारखाना भी १७४० में खोला। इस प्रकार जो ऐसिड बनता था उसे "कसीस का तेल" (oil of vitriol) कहते थे। सलफ्यूरिक ऐसिड तैयार करने में काँच के बर्तनों की जगह सीसा धातु के वेश्मों (lead chambers) का प्रयोग १७४६ में रोबक (Roebuck) ने सबसे पहले किया। इनका प्रचार धीरे धीरे बढ़ने लगा। सन् १७९३ में क्लेमेंट (Clement) और डिसोर्मे (Desormes) ने इन वेश्मों में हवा प्रवाहित करने की महत्ता बताई। सन् १८०६ में इन्हीं रसायनज्ञों ने यह भी बताया कि नाइट्रोजन के ऑक्साइड सलफ्यूरिक ऐसिड के तैयार होने में किस प्रकार सहायता देते हैं। सलफ्यूरिक ऐसिड के तैयार करने की व्यापारिक विधि का यह थोड़ा सा इतिहास है।

सलफ्यूरिक ऐसिड के तैयार करने की विधि में तीन विशेष अंग हैं।

(१) गन्धक या लोह माक्षिक को गरम करके गन्धक द्विऑक्साइड तैयार करना—

$$S + O_2 = SO_2$$

(२) गन्धक द्विऑक्साइड साधारणतया हवा के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर त्रिऑक्साइड जल्दी नहीं देता है। अतः किसी विधि द्वारा (उत्प्रेरकों की सहायता से) द्विऑक्साइड को त्रिऑक्साइड में परिणत करना—

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

(३) गन्धक त्रिऑक्साइड की वाष्पों को पानी में घोल कर ऐसिड तैयार करना—

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

और फिर इसी ऐसिड को सान्द्र बनाना।

गन्धक द्विऑक्साइड से सफलता पूर्वक त्रिऑक्साइड बनाने की दो मुख्य विधियाँ हैं—

(१) सीस-वेश्म विधि—लेड चेम्बर विधि।

(२) संपर्क विधि—कांटेक्ट विधि।

सीसवेश्म विधि—(लेडचेम्बर विधि)—सीसे के बने वेश्मों में प्रतिक्रिया में भाग लेने वाली गैसें ये हैं—

(१) माक्षिक या गन्धक से प्राप्त गन्धक द्विऑक्साइड।

(२) हवा से प्राप्त ऑक्सीजन।

(३) भाप या पानी की झींसी।

(४) नाइट्रोजन के ऑक्साइड।

१—जब हवा में गन्धक या लोह माक्षिक जलाया जाता है तो हवा और गन्धक द्विऑक्साइड का मिश्रण प्राप्त होता है—

$$S + O_2 = SO_2$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

२—हवा और गन्धक द्विऑक्साइड के मिश्रण में नाइट्रोजन ऑक्साइडों की थोड़ी सी मात्रा मिलायी जाती है—प्रतिक्रिया में पहले तो **नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड** नामक एक पदार्थ मिलता है। इसे "चैम्बर क्रिस्टल" (वेश्म मणिभ) कहते हैं—

$$2SO_2 + (NO + NO_2) + O_2 + H_2O = 2SO_2(OH)\ ONO$$

ये फिर शीघ्र स्वतः विभाजित हो जाते हैं—

$$2SO_2(OH).\ O.NO + H_2O = 2H_2SO_4 + (NO + NO_2)$$

$(NO + NO_2)$ का यह मिश्रण फिर प्रतिक्रिया में आगे भाग लेता है। इस प्रकार यह क्रम चलता रहता है।

इन प्रतिक्रियाओं को इस प्रकार भी समझा जा सकता है कि असली प्रतिक्रिया नाइट्रोजन परौक्साइड और गन्धक द्विऑक्साइड में होती है—

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$

यह नाइट्रिक ऑक्साइड, NO, फिर हवा के ऑक्सीजन से संयुक्त हो कर परौक्साइड देता है—

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

और इस प्रकार उतने ही नाइट्रोजन ऑक्साइडों से निरन्तर गन्धक त्रिऑक्साइड बनता रहता है। इस त्रिऑक्साइड को जल में सोख कर सलफ्यूरिक ऐसिड बना लेते हैं—

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

वस्तुतः सीस वेश्म की प्रतिक्रियायें इतनी सरल नहीं हैं, जितनी यहाँ चित्रित की गयी हैं।

कारखाने का विवरण—(१) पायरायटीज बर्नर—सलफ्यूरिक ऐसिड के कारखानों में ईंटों की बनी भट्ठियों में लोह माक्षिक गरम किया जाता है। एक भट्टी में ३·५ टन माक्षिक आ जाता है। भट्टी में हवा की मात्रा नियंत्रित रखते हैं। इन भट्ठियों को **पायरायटीज़ बर्नर** (माक्षिक बर्नर) कहते हैं। इनसे निकली गैसों में ७ प्रतिशत गन्धक द्विऑक्साइड, १० प्रतिशत ऑक्सीजन और ८३ प्रतिशत नाइट्रोजन होता है।

(२) धूल ग्राहक—यहाँ से गैसें निकलकर धूल ग्राहक (डस्ट कैचर) में जाती है, जहाँ इनके साथ आई हुई धूल अलग कर ली जाती है।

(३) **शोरा भट्टी**-इसके बाद गैसें **शोरा भट्टी** (नाइटर ओवेन) में पहुँचती हैं, जहाँ शोरा (सोडियम नाइट्रेट) और गन्धक के तेज़ाब का मिश्रण गरम होता रहता है। यहाँ इन गैसों में नाइट्रोजन के ऑक्साइड मिल जाते हैं। जो कुछ नाइट्रोजन ऑक्साइडों की कमी हो गयी हो वह यहाँ पूरी हो जाती है (१०० भाग गन्धक जला कर जितनी गैसें बनी हों, उनके लिये ३ भाग शोरा काफ़ी है)।

(४) **ग्लोवर स्तंभ** (Glover tower)—गैसें धूल ग्राहक और शोरे भट्टी में से निकल कर ग्लोवर स्तंभ में पहुँचती हैं। इस स्तंभ में अम्लजित ईंटों का अस्तर होता है और एक मेहराब के ऊपर फ्लिंट के टुकड़े से यह भरी होती है। यह स्तंभ बहुधा २५ फुट के लगभग ऊँचा और ७ फुट व्यास का होता है। इस स्तंभ के ऊपर दो कुंड बने होते हैं—(क) एक में

तो लेड-चेम्बर (सीस-वेश्म) में तैयार किया गया ६५-७०% सान्द्रता वाला हलका सलफ्यूरिक ऐसिड होता है। इस ऐसिड में नाइट्रोजन के ऑक्साइड भी होते हैं। यह ऐसिड गेलूज़क-स्तंभ में तैयार होता है (आगे देखो), और वहाँ से इस कुंड में लाया जाता है। इन दोनों कुंडों के ये ऐसिड ग्लोवर स्तंभ में ऊपर से नीचे की ओर झरते रहते हैं।

ग्लोवर स्तंभ के तीन उपयोग हैं—(क) पाइरायटीज़ बर्नर की गैसों को यह ठंडा करता है—तापक्रम ५०°-८०° तक हो जाता है। (ख) गेलूज़क स्तंभ से आये हुये नाइट्रोसोसलफ्यूरिक ऐसिड को यह विनाइट्रेटित करता है, अर्थात् सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ जो नाइट्रोजन ऑक्साइड मिले हैं, उन्हें अलग करता है। यह काम चेम्बर-ऐसिड के साथ योग होने पर हलका पड़ने से, और फिर तापक्रम के बढ़ने से होता है (हलका सलफ्यूरिक ऐसिड ऊँचे तापक्रम पर नाइट्रोजन के ऑक्साइडों से संयुक्त नहीं हो सकता)। (ग) ६५% वाले चैम्बर ऐसिड की सान्द्रता ग्लोवर स्तंभ में ७८ प्रतिशत पहुँच जाती है। इस सान्द्रता का ऐसिड या तो बेचा जा सकता है, या गेलूज़क स्तंभ के काम आता है।

चित्र १२१—सलफ्यूरिक ऐसिड का बनना

(५) सीस वेश्म (Lead chambers)—ग्लोवर स्तंभ में से गैसें निकल कर सीसे के मोटे नल द्वारा सीसा के बने वेश्मों में पहुँचती हैं। १०० × २५ × २० फुट आकार के कई वेश्म एक दूसरे से मिले हुये बने होते हैं (चित्र में दो वेश्म दिखाये गये हैं)। सीसे के ये वेश्म लकड़ी के चौखटों में सधे रहते हैं। यहाँ गैसें भाप या द्रव पानी को झींसी के संपर्क में आती हैं। गन्धक का त्रिऑक्साइड यहाँ पानी के योग से सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है, और ६५-७० प्रतिशत ऐसिड सीस वेश्मों के फर्श पर जमा हो जाता है। सब वेश्मों में घूमती हुई गैसें अंतिम वेश्म से जब बाहर निकलती हैं तो उनमें अधिकांश नाइट्रोजन, थोड़ा सा ऑक्सीजन, सभी नाइट्रोजन ऑक्साइड, और गन्धक द्विऑक्साइड का केवल सूक्ष्मांश होता है।

गे लूज़क स्तंभ (Gay Lussac tower)—सीस वेश्मों से गैसें निकल कर गे-लूज़क स्तंभ में पहुँती हैं। यह स्तंभ ५० फुट के लगभग ऊँचा और १०-१२ फुट व्यास का होता है, और इसमें सीसे का अस्तर होता है। इसमें कठोर कोक भरा होता है। ग्लोवर स्तम्भ का ७८ प्रतिशत वाला ऐसिड ठंढा करके इस स्तम्भ में काम में लाया जाता है। गैसों में जो नाइट्रोजन के ऑक्साइड आये थे, वे इस ऐसिड में इस स्तंभ में फिर शोषित हो जाते हैं। इस गे-लूज़क स्तंभ का उपयोग इन नाइट्रोजन ऑक्साइडों को फिर सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ संयुक्त कराने का है। इस प्रकार इस स्तंभ में नाइट्रोसो-सलफ्यूरिक ऐसिड बन जाता है।

यह ऐसिड फिर ग्लोवर स्तंभ में भेजा जाता है, और यह चक्र चलता रहता है।

सीस वेश्म प्रतिक्रियाओं की व्याख्या— (१) बर्ज़ीलियस (Berzelius) की व्याख्या—बर्ज़ीलियस के मतानुसार नाइट्रोजन परौक्साइड के योग से गन्धक द्विऑक्साइड त्रिऑक्साइड में परिणत होता है।

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

हवा के ऑक्सीजन का काम प्रतिक्रिया में उत्पन्न नाइट्रिक ऑक्साइड को नाइट्रोजन परौक्साइड में परिणत करना है -

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

(२) डेवी (Davy) की व्याख्या—नाइट्रोजन के ऑक्साइडों में थोड़ा सा नाइट्रस अनुद, N_2O_3, भी है जो दो ऑक्साइडों के योग से निम्न प्रकार बनता है—

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$$

यह अनुद गन्धक द्विऑक्साइड के साथ ऑक्सीजन की विद्यमानता में नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड बनाता है (सलफ्यूरिक ऐसिड के एक हाइड्रोजन को NO से स्थापित करने पर नाइट्रोसो ऐसिड बनता है)।

$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2\begin{cases} O.NO \\ OH \end{cases}$$

यह नाइट्रोसो ऐसिड उदविच्छेदन पर सलफ्यूरिक ऐसिड देता है—

$$2SO_2\begin{cases} O.NO \\ OH \end{cases} + H\ O = 2SO\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + N_2O_3$$

पहले वेश्म में जहाँ गैसें कुछ अधिक पीली होती हैं, और जहाँ नाइट्रिक ऑक्साइड का आधिक्य होता है, निम्न प्रतिक्रियायें भी हो सकती हैं—

$$2SO_2\begin{cases} O.NO \\ OH \end{cases} + SO_2 + 2H_2O = 3SO_2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + 2NO$$

$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_2\begin{cases} OH \\ O.NO \end{cases}$$

(३) लुंगे (Lunge) की व्याख्या—लुंगे के मतानुसार प्रतिक्रिया में एक काल्पनिक अम्ल सलफोनाइट्रोनिक ऐसिड, H_2SNO_5 भी बनता है जो बाद को नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड हो जाता है—

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = O:N\begin{cases} OH \\ SO_3H \end{cases} \text{(अर्थात् } H_2SO_4 + NO)$$

$$2H_2SNO_5 + O = H_2O + 2SO_2\begin{cases} O.NO \\ OH \end{cases}$$

अथवा

$$2H_2SNO_5 + NO_2 = H_2O + 2SO_2\begin{cases} O.NO \\ OH \end{cases} + NO$$

नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड का विभाजन फिर निम्न प्रकार होता है—

$$2SO_2 \left\langle \begin{matrix} O.NO \\ OH \end{matrix} \right. + H_2O = 2SO_2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. + NO + NO_2$$

अथवा

$$2SO_2 \left\langle \begin{matrix} O.NO \\ OH \end{matrix} \right. + SO_2 + H_2O = SO_2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. + 2H_2SNO_5$$

$$H_2SNO_5 = NO + H_2SO_4$$

$$NO + O = NO_2$$

(४) राशिग (Raschig) की कल्पना—राशिग के मतानुसार (१८८७) सलफोनाइट्रोनिक ऐसिड निम्न प्रकार बनता है—

$$2HNO_2 + SO_2 = O{:}N \left\langle \begin{matrix} OH \\ SO_3H \end{matrix} \right. + NO$$

$$2H_2SNO_5 = H_2SO_4 + NO$$

$$2NO + H_2O + O = 2HNO_2$$

सलफ्यूरिक ऐसिड का सान्द्रीकरण—सीस वेश्म में बना ऐसिड ६५-७० प्रतिशत सान्द्रता का होता है। इसे सीसे के कड़ाहों में औटा कर ७८% सान्द्रता का कर सकते हैं। ये कड़ाहे पायराइटीज़ बर्नरों की गरमी से गरम होते हैं। इस प्रकार जो ७८% सलफ्यूरिक ऐसिड मिलता है उसे "ब्राउन ऑइल आव् विट्रियल" (B. O. V.) कहते हैं—यह रंग में भूरा होता है। अनेक कामों के लिये यह काफ़ी अच्छा है, पर फिर भी इसे और सान्द्र करने की आवश्यकता पड़ती है। यदि इसकी सान्द्रता ९३-९५% तक बढ़ा दी जाय, तो इसे "रेक्टिफायड ऑयल आव् विट्रियल" (R. O. V.) कहते हैं। पहले यह सान्द्रीकरण काँच या प्लैटिनम के भभकों में किया जाता था, पर अब इस काम के लिये तीन विधियों में से किसी एक का उपयोग करते हैं— (१) कैसकेड विधि, (२) केसलर उपकरण, और (३) गैलर्ड स्तम्भ। इन सभी विधियों में ऐसिड को गरम करते हैं, और फिर इसके पृष्ठ पर गरम हवा प्रवाहित करते हैं।

(१) कैसकेड विधि (Cascade system)—एक के नीचे एक सीढ़ियों पर फेरोसिलिकन या विट्रिफाइड सिलिका के तसले रक्खे होते हैं। नीचे भट्टी में एक जगह गैसें जलती हैं, जिनसे गरम होकर हवा इन तसलों

पर होकर बहती है। सबसे ऊपर वाले तसले में हलका B. O. V. अम्ल होता है, जैसे जैसे अम्ल टपक टपक कर नीचे वाले तसलों में क्रमशः आता है, इसकी सान्द्रता बढ़ती जाती है, और अन्तिम निचले तसले तक पहुँचते पहुँचते यह अम्ल (R. O. V.) बन जाता है। अन्तिम तसला ढलवाँ लोहे का होता है। फिर अम्ल को ठंढा करके संग्रह कर लेते हैं।

चित्र १२२—कैसकेड विधि

(२) केसलर उपकरण (Kessler apparatus)—इस उपकरण में वोल्विक पत्थर (Volvic) का तसला काम में लाते हैं। यह पत्थर ज्वालामुखी प्रदेशों में पाया जाता है, और इस पर ऐसिड का प्रभाव नहीं पड़ता। इस तसले के किनारे इस प्रकार बने होते हैं कि भट्ठी की तप्त गैसें और ऐसिड दोनों संपर्क में आते रहते हैं। सान्द्र ऐसिड विशेष पात्रों में ठंढा कर लिया जाता है। कुछ ऐसिड वाष्प बन कर उड़ता भी है। इन वाष्पों को ठंढा करने के लिये एक स्तंभ होता है, जिसमें बहुत से छेददार प्लेट होते हैं। ये छेद उलटी प्यालियों से मुँदे रहते हैं। तापक्रम का ऐसा विधान रहता है कि पानी को भाप तो उड़ जाय पर ऐसिड न उड़ने पावे।

(३) गैलर्ड स्तंभ (Gaillard tower)—यह वोल्विक पत्थर या इसी प्रकार के किसी दूसरे अम्लजित पदार्थ का खाली स्तंभ होता है। इस स्तंभ में ऊपर से नीचे की ओर ऐसिड (B. O. V.) की महीन झींसी या फुहार छूटती रहती है। यह फुहार जैसे जैसे नीचे आती है, इसे मार्ग में कोयले की भट्ठी की गरम गैसें मिलती हैं। गैसों की गरमी से ऐसिड का

पानी तो उड़ जाता है और सान्द्र ऐसिड स्तंभ के फ़र्श पर आ जाता है। यहाँ से इसे अलग ले जाकर ठंढा करते और संग्रह कर लेते हैं। यह स्तंभ ६० फुट ऊँचा और १० फुट व्यास का होता है।

इन विधियों से ९३-९५% सान्द्रता का ऐसिड मिलता है। ढलवाँ लोहे के कड़ाहों में भट्ठी पर गरम करके इसे ९७-९८% सान्द्रता का कर सकते हैं। सान्द्र ऐसिड का ढलवाँ लोहे पर कोई असर नहीं होता (पर ९३-९५% ऐसिड इसे खा जाता है)।

सलफ्यूरिक ऐसिड के व्यापार की संपर्क विधि (Contact Process)—गन्धक त्रिऑक्साइड का उल्लेख करते समय यह कहा जा चुका है कि गन्धक द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन का योग प्लेटिनम के पृष्ठ पर ४३४° के तापक्रम पर बड़ी सफलता पूर्वक होता है। फिलिप्स (Phillips) की इस संपर्क विधि के आधार पर सलफ्यूरिक ऐसिड बनाने का बड़ा प्रयत्न किया गया, पर प्रयोगों में बराबर यह देखा गया कि थोड़ी देर बाद प्लेटिनम पृष्ठ मर जाता है और निष्क्रिय हो जाता है। जर्मनी की "बेडिशे सोडा और ऐनिलिन कंपनी" ने यह पता लगाया कि प्लेटिनम पृष्ठ की यह निष्क्रियता गैस में आर्सेनिक के सूक्ष्मांश की विद्यमानता के कारण है। पायराइटीज़ बर्नरों से जो धूल गैस के साथ आती है, वह भी प्लेटिनम को निष्क्रिय बनाती है।

चित्र १२३—सम्पर्क विधि

यह भी पता लगा कि यदि बर्नर गैसों में भाप की झींसी छोड़ी जाय, और फिर गैस के स्थूल कणों को बैठ जाने दिया जाय, और फिर गैस को ठंडा करके कोक-छन्नों में होकर प्रवाहित किया जाय (इन छन्नों को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से तर रखते हैं), तो फिर जो शुद्ध पूर्ण स्वच्छ गैस निकलेगी वह प्लेटिनम पृष्ठ को निष्क्रिय नहीं बनायेगी।

बेडिशे विधि (Badische)—में इस प्रकार शुद्ध की गयी गन्धक द्विऑक्साइड गैस एक "**परिवर्त्तक**" में भेजी जाती है। यह परिवर्त्तक लोहे का एक बेलन है जिसमें बाहर-भीतर जाने के लिये नल लगे होते हैं, और इसके भीतर लोहे की ऊर्ध्व या खड़ी नलियाँ होती हैं जिनमें प्लेटिनीकृत एस्बेस्टस भरा होता है। गुणित मात्रा का दुगुना ऑक्सीजन गन्धक द्विऑक्साइड में मिलाया जाता है, और समस्त उपकरण को गैस बर्नरों से गरम करते हैं। प्रतिक्रिया एक बार जब आरम्भ हो जाती है, तो फिर बाहर से गरम करने की आवश्यकता नहीं रहती, क्योंकि प्रतिक्रिया में उत्पन्न ताप प्रतिक्रिया जारी रखने के लिये काफ़ी है। तापक्रम ४००-४५०° तक रक्खा जाता है।

इस प्रकार गन्धक त्रिऑक्साइड गैस बनी—

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

इस गैस को पानी में प्रवाहित करके सलफ्यूरिक ऐसिड प्राप्त करना कठिन है, क्योंकि प्रतिक्रिया द्वारा बने सलफ्यूरिक ऐसिड के ऐसे बादल उठेंगे जिन्हें द्रवित नहीं किया जा सकता है। अतः गन्धक त्रिऑक्साइड को बहुधा ९७-९९ प्रतिशत सलफ्यूरिक ऐसिड में लोहे के स्तम्भों में शोषित किया जाता है। इस प्रकार "**धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड**" बनता है जिसे **ओलियम** (Oleum) भी कहते हैं।

यदि गन्धक त्रिऑक्साइड को ओलियम में न परिणत करना हो तो इस गैस को पानी के नियंत्रित प्रवाह के संपर्क में लाते हैं। यदि नियंत्रण रक्खा जाय तो ९७-९९ % सलफ्यूरिक ऐसिड निम्न प्रतिक्रिया से बन जायगा —

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$।

मैनहाइम विधि (Mannheim)—इस विधि में जारित लोह और ताम्रमाक्षिक (अर्थात् Fe_2O_3 और CuO) का उपयोग उत्प्रेरक के रूप

में करते हैं। प्रतिक्रिया एक आयताकार स्तंभ में की जाती है। इस स्तंभ के नीचे के द्वार से गन्धक द्विऑक्साइड और शुष्क हवा (सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा हवा को शुष्क करते हैं) भीतर आती है। बर्नर गैसों में जो आर्सीनियस ऑक्साइड होता है वह लोह ऑक्साइड से युक्त होकर फेरिक आर्सेनेट बनाता है। अतः इस विष का प्रभाव दूर हो जाता है। मैनहाइम विधि में तापक्रम ७००°–८००° तक रक्खा जाता है, अतः ६०% के लगभग गन्धक द्विऑक्साइड ही सलफ्यूरिक ऐसिड में परिणत होता है।

ग्रिल्लो-श्रोडर विधि (Grillo Schroeder)–एप्सम लवण ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) को प्लेटिनिक क्लोराइड के विलयन से तर करके गरम करते हैं। इस प्रकार प्लेटिनम धातु एप्सम लवण के फूले में विस्तृत हो जाती है। यह पदार्थ उत्प्रेरक का काम करता है। इसके पृष्ठ पर गन्धक द्विऑक्साइड बनता है।

इस विधि में थोड़े से ही प्लेटिनम से काम चल जाता है अतः यह सस्ती है।

सलफ्यूरिक ऐसिड के गुण—यह नीरंग तेल का सा चिकना गाढ़ा द्रव है। इसमें कोई गन्ध नहीं है, पर यदि इसे गरम करें तो इसमें दम-घोट गन्ध निकलती है जो गन्धक त्रिऑक्साइड और सलफ्यूरिक ऐसिड वाष्पों की होती है। इसके बहुत हलके विलयनों में अम्लों का स्वादिष्ट खटास होता है। हलका सलफ्यूरिक ऐसिड थोड़ा सा पी लेने से कोई नुकसान नहीं होता, पर सान्द्र ऐसिड तो त्वचा को खा जाता है, क्योंकि इस ऐसिड का पानी के प्रति विशेष स्नेह है—त्वचा के पानी का तत्काल शोषण कर लेता है। अगर कोई सान्द्र ऐसिड पी जाय तो जीभ, गला, और पेट की अँतड़ियां इतनी जल जाती हैं कि मृत्यु हो जाती है। यदि कभी हाथ पर ऐसिड पड़ जाय, तो पहले कपड़े से पोंछ लो, और फिर पानी की धार में धोओ। यदि केवल थोड़े पानी से धोओगे, तो जलन पैदा होगी। फिर सोडियम बाइकार्बोनेट, या खड़िया मिट्टी ऐसिड वाले स्थान पर भुरक दो।

सांद्र शुद्ध सलफ्यूरिक ऐसिड का घनत्व १.८३८४ है। इसमें जब पानी मिलाते हैं, तो पहले आयतन में संकोच होता है। अतः ९५% सलफ्यूरिक ऐसिड का वही घनत्व है जो सान्द्र शुद्ध ऐसिड का। नीचे की सारणी में हम सलफ्यूरिक ऐसिड के विलयनों का घनत्व देते हैं।

सलफ्यूरिक ऐसिड विलयनों का घनत्व, १५°c

घनत्व	प्रतिशत (भार से) H_2SO_4	घनत्व	प्रतिशत (भार से) H_2SO_4	घनत्व	प्रतिशत (भार से) H_2SO_4
१·०००	०·०६	१·६००	६८·७०	१·७६०	८२·४४
१·०५०	७·३७	१·६१०	६९·५६	१·७७०	८३·५१
१·१००	१४·३५	१·६२०	७०·४२	१·७८०	८४·५०
१·१५०	२०·९१	१·६३०	७१·२७	१·७९०	८५·७०
१·२००	२७·३२	१·६४०	७२·१२	१·८००	८६·९२
१·२५०	३३·४३	१·६५०	७२·९६	१·८१०	८८·३०
१·३००	३९·१९	१·६६०	७३·८१	१·८२०	९०·०५
१·३५०	४४·८२	१·६७०	७४·६६	१·८३०	९२·१०
१·४००	५०·११	१·६८०	७५·५०	१·८३५	९३·४३
१·४५०	५५·०३	१·६९०	७६·३८	१·८४०	९५·६०
१·५००	५९·७०	१·७००	७७·१७	१·८४१	९७·००
१·५५०	६४·२६	१·७१०	७८·०४	१·८४१५	९७·७०
१·५६०	६५·२०	१·७२०	७८·९२	१·८४०	९९·२०
१·५७०	६६·०९	१·७३०	७९·८०	१·८४३८४	१००·००
१·५८०	६६·९५	१·७४०	८०·६८		
१·५९०	६७·८३	१·७५०	८१·५६		

* शुद्ध सलफ्यूरिक ऐसिड का हिमांक १०·५°C है, पर प्रयोगशाला के ऐसिडों में २% पानी होता है अतः यह 0° से भी नीचे के तापक्रम पर जमता है। शुद्ध ऐसिड का क्वथनांक २९०° है, पर साथ साथ इस तापक्रम पर विभाजन भी हो जाता है, और विभाजन के साथ साथ क्वथनांक भी ३३७° तक बढ़ जाता है।

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + SO_3$$

शुद्ध सलफ्यूरिक ऐसिड विद्युत् का चालक नहीं है, क्योंकि यह आयनों में विभाजित नहीं होता, पर यदि थोड़ा सा भी पानी इसमें डाल दिया जाय तो आयनीकरण के कारण यह विद्युत् चालक हो जाता है।

सलफ्यूरिक ऐसिड में गन्धक त्रिऑक्साइड गैस अच्छी तरह विलेय है

दोनों के योग से जो ऐसिड मिलता है उसे धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड (fuming) या "ओलियम" (oleum) कहते हैं। इसका नाम नार्डहौसन का सलफ्यूरिक ऐसिड (Nardhausen) भी है। नीचे की सारणी में घनत्व और गन्धक त्रिऑक्साइड की ओलियम में मात्रायें दी गयी हैं।

ओलियम का घनत्व

घनत्व	मुक्त SO_3 (प्रतिशत)	घनत्व	मुक्त SO_3 (प्रतिशत)
१·८८८	१०	२·०२०	६०
१·९२०	२०	२·०१८	७०
१·९५७	३०	२·००८	८०
१·९७९	४०	१·९९०	९०
२·००९	५०	१·९८४	१००

सलफ्यूरिक ऐसिड की रासायनिक प्रतिक्रियायें तीन समूहों में बाँटी जा सकती हैं—(१) पानी के प्रति इसका स्नेह होने के कारण होने वाली प्रतिक्रियायें। (२) इसकी अम्लता के कारण होने वाली प्रतिक्रियायें। (३) इसके उपचायक होने के कारण होने वाली प्रतिक्रियायें।

ऐसिड का पानी के प्रति स्नेह—पानी और सान्द्र ऐसिड के योग से ताप उत्पन्न होता है। विलयन का तापक्रम इस प्रकार १२०° तक पहुँचाया जा सकता है। इसीलिये ऐसिड और पानी के योग से दुर्घटनायें भी हो जाती हैं। यदि विलयन बनाना हो तो अधिक सा पानी लेकर **सान्द्र ऐसिड धीरे धीरे मिलाना चाहिये। सान्द्र ऐसिड में पानी कभी न डालना चाहिये।**

पानी और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग होने पर गरमी पैदा होती है, इससे स्पष्ट है कि दोनों के बीच में कोई रासायनिक प्रतिक्रिया हो रही है—सलफ्यूरिक ऐसिड के हाइड्रेट बन रहे हैं। सलफ्यूरिक ऐसिड के कुछ हाइड्रेट जैसे $H_2SO_4.H_2O$; $H_2SO_4.2H_2O$, और $H_2SO_4.4H_2O$ तो अलग भी किये जा सके हैं।

विभिन्न सान्द्रताओं पर सलफ्यूरिक ऐसिड के विलयनों के द्रवणांक, घनत्व और वाष्प दाब निकाले गये हैं। इनके वक्रों से यह स्पष्ट होता है कि सलफ्यूरिक ऐसिड के कई हाइड्रेट विद्यमान हैं। इन हाइड्रेटों में से कुछ को निम्न प्रकार चित्रित कर सकते हैं—

ये हाइड्रेट स्थायी यौगिक नहीं हैं। यदि इसके सलफ्यूरिक ऐसिड को विलयन में गरम करके इसका पानी उड़ाया जाय तो यह तब तक अलग होगा जब तक सान्द्रता ९८%न हो जाय। इसके अनन्तर यदि और उबाला जाय तो ऐसिड और पानी दोनों ही भाप में जावेंगे (ऐजिओट्रोपिक या समक्वाथी मिश्रण)।

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का जल के प्रति स्नेह है, इसलिये इसे वस्तुओं के शुष्क करने में काम में लाते हैं—शोषित्र या डेसिकेटर में इसलिये प्यूमिस पत्थर और सान्द्र ऐसिड का व्यवहार होता है। यदि किसी गैस की नमी दूर करनी हो तो उसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से भरे बल्ब में होकर प्रवाहित करना चाहिये।

सलफ्यूरिक ऐसिड बहुत से यौगिकों के अणुओं से भी पानी खींच लेता है। गन्ने की शक्कर पर सलफ्यूरिक ऐसिड डालें तो केवल कोयला रह जायगा—पानी के अणु ऐसिड में मिल जायंगे—

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4 = 12C + (H_2SO_4 + 11H_2O)$$

इसी प्रकार फॉर्मिक ऐसिड में से कार्बन एकौक्साइड निकलता है—

$$HCOOH + H_2SO_4 = CO + (H_2SO_4 + H_2O)$$

कार्बनिक रसायन में इस प्रकार की अनेक प्रतिक्रियाओं के लिये सलफ्यूरिक ऐसिड का उपयोग होता है—जैसे थैलिक ऐसिड और रिसोर्सिनोल द्वारा रंग बनाने में कुछ बूंदें सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की काफ़ी हैं।

सलफ्यूरिक ऐसिड की अम्लता—हलका सलफ्यूरिक ऐसिड विलयन प्रबल अम्ल है, पर यह नहीं समझना चाहिये कि सलफ्यूरिक ऐसिड प्रबलतम अम्ल है। वस्तुतः हाइड्रोक्लोरिक और नाइट्रिक ऐसिड सलफ्यूरिक ऐसिड से अधिक प्रबल अम्ल हैं। अम्ल की प्रबलता तो इस बात पर निर्भर है कि बराबर सान्द्रताओं पर कौन अधिक हाइड्रोजन आयन देता है। इस प्रकार $\frac{N}{10}$ सलफ्यूरिक ऐसिड में आयन विभाजन केवल ६०·७ प्रतिशत होता है, पर नाइट्रिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड इसी सान्द्रता पर ९६ और ९५% के लगभग आयनीकृत होते हैं।

रामन् वर्ण चित्र से भी यह स्पष्ट है कि सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का सूत्र $OH.\ SO_2\ OH$ होना चाहिये, जिसमें सलफोनिक ऐसिड मूल—$SO_2\ OH$ है, और पानी मिलाने पर इसकी रचना में निम्न प्रकार परिवर्तन होता है—

$$HO.\ SO_2OH \rightleftharpoons H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{--}$$

हलका सलफ्यूरिक ऐसिड अनेक धातुओं के साथ (एंटीमनी, बिसमथ, पारा, ताँबा, सीसा, और राजसी धातुओं को छोड़ कर शेष सब के साथ) हाइड्रोजन गैस देता है—

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड धातुओं के साथ ठंडे तापक्रम पर प्रतिक्रिया नहीं करता पर ऊँचे तापक्रमों पर गन्धक द्विऑक्साइड और दूसरे पदार्थ देता है।

सलफ्यूरिक ऐसिड की उपचायक प्रतिक्रियायें—हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में उपचायक गुण नहीं है, पर गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा उपचयन सम्भव है। साधारणतया प्रतिक्रिया निम्न प्रकार है—

$$H_2SO_4 + य = H_2O + SO_2 + य\ O$$

हम कुछ उल्लेखनीय प्रतिक्रियायें यहाँ देंगे—

(१) कार्बन के साथ गरम करने पर सान्द्र ऐसिड कार्बन द्विऑक्साइड और गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

(२) गन्धक के साथ गरम करने पर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

(३) ताँबे के साथ सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड (गरम) ताम्र सलफेट और गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

इस प्रतिक्रिया की व्याख्या दो प्रकार से की जा सकती है—

(क) पहले ताँबा उपचित होकर ताम्र ऑक्साइड बनता है, और यह ऑक्साइड फिर सलफेट में परिणत होता है—

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + H_2O + SO_2$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$
$$\overline{Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2}$$

(ख) यह भी माना जा सकता है कि ताँबा सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ पहले तो ताम्र सलफेट और हाइड्रोजन देता है। यह हाइड्रोजन बाद को सलफ्यूरिक ऐसिड का उपचयन करता है।

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + (2H)$$
$$(2H) + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2$$
$$\overline{Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2}$$

यदि तापक्रम १७०° के नीचे ही रक्खा जाय (१३०°–१७०°), तो ताँबे और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से थोड़ा सा क्यूप्रस सलफाइड भी बनता है—

$$5Cu + H_2SO_4 = H_2O + Cu_2S + 3(CuO)$$
$$3(CuO) + 3H_2SO_4 = 3H_2O + 3CuSO_4$$
$$\overline{5Cu + 4H_2SO_4 = 4H_2O + Cu_2S + 3CuSO_4}$$

२७०° के ऊपर क्यूप्रस सलफाइड बिलकुल नहीं बनता।

(४) जस्ता और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड (जिसमें कुछ प्रतिशत पानी भी हो), गरम किये जाने पर यशद सलफेट और गन्धक देता है—

$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 4H_2O + S$$

यदि सलफ्यूरिक ऐसिड कुछ और हलका हो तो हाइड्रोजन सलफाइड भी बनता है—

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + 4H_2O + H_2S \uparrow$$

साथ में कुछ हाइड्रोजन भी बनता है—

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

(५) सान्द्र ऐसिड पोटैसियम ब्रोमाइड के साथ ब्रोमीन मुक्त करता है—

$$H_2SO_4 + KBr = KHSO_4 + HBr \quad \times 2$$
$$2HBr + H_2SO_4 = 2H_2O + Br_2 + SO_2$$

$$3H_2SO_4 + 2KBr = 2KSHO_4 + 2H_2O + Br_2 + SO_2$$

(६) सान्द्र ऐसिड पोटैसियम आयोडाइड के साथ गन्धक, आयोडीन और हाइड्रोजन सलफाइड देता है—

$$H_2SO_4 + KI = KHSO_4 + HI \quad \ldots \times 6$$
$$6HI + H_2SO_4 = 4H_2O + S + 3I_2$$

$$7H_2SO_4 + 6KI = 6KHSO_4 + 4H_2O + S + 3I_2$$

और

$$8HI + H_2SO_4 = 4H_2O + H_2S + 4I_2$$

अथवा

$$9H_2SO_4 + 8KI = 8KHSO_4 + 4H_2O + H_2S + 4I_2$$

(७) सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड नैफ्थलीन को मरक्यूरिक सलफेट की विद्यमानता में (उत्प्रेरक) उपचित करके थैलिक ऐसिड देता है।

$$C_{10}H_8 + 9H_2SO_4 = C_6H_4(COOH)_2 + 10H_2O + 9SO_2 + 2CO_2$$

सलफेट—सलफ्यूरिक ऐसिड द्विभास्मिक अम्ल है। अतः ये सामान्य सलफेट और ऐसिड सलफेट इन दो श्रेणियों के लवण देता है।

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^- \rightarrow 2H^+ + SO_4^{--}$$

पोटैसियम सलफेट, K_2SO_4, और पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट, $KHSO_4$, और इसी प्रकार अन्य लवण होते हैं। सामान्य सलफेटों में निम्न सलफेट निश्चित आकृति के मणिभ देते हैं, जिनमें मणिभीकरण का जल भी होता है—

कॉपर सलफेट	$CuSO_4.5H_2O$	(तूतिया या नीला थोथा)
फेरस सलफेट	$FeSO_4.7H_2O$	(कसीस, हराकसीस)
यशद सलफेट	$ZnSO_4.7H_2O$	(सफ़ेद कसीस)

ये पानी में विलेय हैं।

कुछ सलफेट ऐसे हैं जो परस्पर संयुक्त होकर द्विगुण सलफेट बनाते हैं। इनकी दो जातियाँ हैं—

(१) फिटकरी—इनमें एक सलफेट तो एक-संयोज्यता वाली धातु का होता है, और दूसरा तीन-संयोज्यता वाली धातु का। प्रत्येक फिटकरी के रवे में २४ अणु पानी के होते हैं।

$$ध_2 SO_4, धा_2 (SO_4)_3, 24H_2O$$

साधारण फिटकरी पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सलफेट है—$K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$; पर अमोनियम फिटकरी $(NH_4)_2SO_4 Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$; क्रोम फिटकरी, $K_2SO_4 . Cr_2 (SO_4)_3 . 24H_2O$; फेरिक अमोनियम फिटकरी, $(NH_4)_2 SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O$; आदि भी ज्ञात हैं।

(२) दूसरे द्विगुण लवण वे हैं जिनमें एक-संयोज्यता वाली धातु का एक सलफेट होता है, और दूसरा सलफेट दो-संयोज्यता वाली धातु का। इनके मणिभों में पानी के ६ अणु होते हैं।

$$ध'_2 SO_4 . धा'' SO_4 . 6H_2O$$

जैसे—फेरस अमोनियम सलफेट, $FeSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6H_2O$; और क्यूप्रिक पोटैसियम सलफेट $CuSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$

क्षार और पार्थिव क्षार तत्त्वों के सलफेट तप्त किये जाने पर विभक्त नहीं होते, पर भारी धातुओं के सलफेट विभक्त होने पर भास्मिक सलफेट और अन्त में धातु के ऑक्साइड देते हैं—

$$2CuSO_4 = CuO . CuSO_4 + SO_3$$

$$CuO . CuSO = 2CuO + SO$$

इन प्रतिक्रियाओं में अधिकतर गन्धक त्रिऑक्साइड गैस निकलती है। फेरस सलफेट अपवाद है क्योंकि इसे गरम करने पर गन्धक द्विऑक्साइड गैस भी निकलती है—

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

विलेय सलफेट बेरियम क्लोराइड के विलयन के साथ बेरियम सलफेट का सफेद अवक्षेप देते हैं जो अम्लों में नहीं घुलता (सांद्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर घुल जाता है)—

$$BaCl_2 + ध_2 SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2ध Cl$$

$$Ba^{++} + SO_4^{--} = BaSO_4 \downarrow$$

सलफेट कोयले के साथ तपाये जाने पर सलफाइड में परिणत हो जाते हैं—

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

परसलफ्यूरिक ऐसिड (Persulphuric Acid)

सन् १८३५ में फैरेडे ने यह देखा कि यदि अच्छी सान्द्रता के सलफ्यूरिक ऐसिड विलयन का विद्युत्-विच्छेदन किया जाय तो साधारणतया जो ऑक्सीजन निकलना चाहिये, वह निकलना बन्द हो जाता है।

$$H_2 \leftarrow 2H^+ \swarrow H_2SO_4 \searrow SO_4^{--} \rightarrow 2SO_4^{--} + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O_2$$

यदि ५०% सलफ्यूरिक ऐसिड का विलयन बर्फ में ठंढा करके ऊँचे घनत्व की विद्युत्-धारा द्वारा विच्छेदित किया जाय तो परसलफ्यूरिक ऐसिड बनता है। ऐनोड महीन प्लेटिनम के तार का होता है। इसके चारों ओर काँच की नली परदे का काम करती है। कैथोड प्लेटिनम तार का एक वलय होता है जिसे परदे (डायफ्राम) के बाहर रखते हैं। संपूर्ण उपकरण को द्रावण मिश्रण में रख कर ठंढा करते हैं।

$$H_2 \leftarrow H^+ \leftarrow H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- \rightarrow HSO \rightarrow 2HSO_4 \text{ या } H_2S_2O_8$$

कैथोड पर ऐनोड पर

चित्र १२३—परसलफ्यूरिक ऐसिड बनाना

सन् १८९१ में मार्शल (Marshall) ने यह देखा कि यदि पोटैसियम ऐसिड सलफेट, $KHSO_4$, का सान्द्र विलयन बर्फ में ठंढा करके विद्युत्-विच्छेदित किया जाय, तो ऐनोड पर KSO_4 या $K_2S_2O_8$ संगठन के मणिभ जमा होते हैं।

$$\begin{array}{llllll} KOH = K & \leftarrow K^+ \leftarrow & KHSO_4 & \rightarrow HSO_4^- & \rightarrow 2HSO_4 \\ +H_2 \quad +H_2O & & & & \rightarrow H_2S_2O_8 \end{array}$$

कैथोड पर ऐनोड पर

$$H_2S_2O_8 + 2KOH = K_2S_2O_8$$

पोटैसियम परसलफेट द्वारा हिमांक अवनमन कितना होता है, यह देख कर इसका द्विगुण सूत्र $K_2S_2O_8$ (न कि KSO_4) ठीक माना गया है।

अन्य विधियाँ—(१) परसलफ्यूरिक ऐसिड बनाने की एक विधि यह भी है कि क्लोरोसलफोनिक ऐसिड पर निर्जल हाइड्रोजन परौक्साइड की प्रतिक्रिया करायी जाय—

$$2Cl.SO_3H + H_2O_2 = H_2S_2O_8 + 2HCl$$

(२) सन् १८७८ में बर्थेलो (Berthelot) ने गन्धक द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन के मिश्रण को ओज़ोनाइज़र के विसर्ग में रक्खा। प्रतिक्रिया में जो द्रव्य बना उसे सलफ्यूरिक ऐसिड में घोला—

$$H_2SO_4 + SO_2 + O_2 = H_2S_2O^8$$

गुण—इस प्रकार जो परसलफ्यूरिक ऐसिड बनता है, उसे "पर-द्विसलफ्यूरिक ऐसिड" कहते हैं। इसके नीरंग जलग्राही मणिभ होते हैं जिनका द्रवणांक ६५° है। बहुत समय रख छोड़ने पर या गरम किये जाने पर ऑक्सीजन देने लगते हैं—

$$2H_2S_2O_8 = 2H_2SO_4 + 2SO_3 + O_2$$

इनका पानी में विलयन उदविच्छेदित होकर सलफ्यूरिक ऐसिड और पर-एक-सलफ्यूरिक ऐसिड देता है—

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$$

परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड प्रकाश से भी विभाजित हो जाता है।

पोटैसियम आयोडाइड के विलयन के साथ यह ऐसिड आयोडीन मुक्त करता है—

$$H_2S_2O_8 + 2KI = 2KHSO_4 + I_2$$

परसलफेट—परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड के लवण परसलफेट कहलाते हैं। सभी ज्ञात परसलफेट पानी में विलेय हैं। परसलफ्यूरिक ऐसिड और परसलफेट दोनों ही प्रबल उपचायक हैं। इनके विलयनों को गरम किया जाय तो सलफेट और ऑक्सीजन मिलते हैं—

$$2K_2S_2O_8 + 2H_2O = 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + O_2$$

फेरस लवणों को परसलफेट फेरिक बना देते हैं—

$$2FeSO_4 + K_2S_2O_8 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

मैंगनस लवणों को ये मैंगनीज़ द्विऑक्साइड में परिणत करते हैं—

$$MnSO_4 + K_2S_2O_8 + 2H_2O = MnO_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

चाँदी के लवण भी सिलवर परौक्साइड में परिणत हो जाते हैं—

$$2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 2H_2O = 2KHSO_4 + 2HNO_3 + Ag_2O_2$$

इस प्रकार सीस लवण लेड परौक्साइड में परिणत होते हैं—

$$Pb(NO_3)_2 + K_2S_2O_8 + 2H_2O = PbO_2 + 2KHSO_4 + 2HNO_3$$

क्षारीय विलयन में क्रोमियम लवण पोटैसियम परसलफेट के योग से क्रोमेट देते हैं—

$$K_2S_2O_8 + H_2O = 2KHSO_4 + O \quad \times 3$$
$$2CrCl_3 + 6KOH = 2Cr(OH)_3 + 6KCl$$
$$2Cr(OH)_3 + 4KOH + 3O = 2K_2CrO_4 + 5H_2O$$

$$3K_2S_2O_8 + 2CrCl_3 + 10KOH = 6KHSO_4 + 6KCl + 2K_2CrO_4 + 2H_2O$$

परसलफेटों के विलयन हैलाइडों में से क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन मुक्त करते हैं—

$$2KCl + K_2S_2O_8 = 2K_2SO_4 + Cl_2$$
$$2KBr + K_2S_2O_8 = 2K_2SO_4 + Br_2$$
$$2KI + K_2S_2O_8 = 2K_2SO_4 + I_2$$

पर आयोडाइड में से आयोडीन धीरे धीरे निकलती है। प्रतिक्रिया के वेग का अध्ययन किया जा सकता है। आयोडीन और पोटैसियम परसलफेट में फिर प्रतिक्रिया होकर आयोडिक ऐसिड भी बन जाता है—

$$5K_2S_2O_8 + I_2 + 6H_2O = 5K_2SO_4 + 5H_2SO_4 + 2HIO$$

इन उपचयन प्रतिक्रियाओं में मूल समीकरण निम्न है—

$$K_2S_2O_8 + H_2O = 2KHSO_4 + O$$

अथवा

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$

इन सब प्रतिक्रियाओं में पोटैसियम परसलफेट (या पर द्विसलफ्यूरिक ऐसिड) हाइड्रोजन परौक्साइड के समान है। अन्तर इतना है कि हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को नीरंग कर देता है, पर परसलफेट या परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड का विलयन पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को नीरंग नहीं करता।

अमोनियम परसलफेट, $(NH_4)_2S_2O_8$ —यह अमोनियम सलफेट के ठंढे संतृप्त विलयन को विद्युत् विच्छेदित करने पर बनता है। ऐनोड का द्रव अमोनियम सलफेट का संतृप्त विलयन होता है, और ऐनोड प्लैटिनम-कुंडली का होता है। कैथोड द्रव सलफ्यूरिक ऐसिड होता है, और कैथोड सीसे की नली होती है, जो रन्ध्रमय पात्र में रक्खी होती है।

अमोनियम परसलफेट से ही दूसरे परसलफेट बनाते हैं। अमोनियम परसलफेट के संतृप्त विलयन में पोटसियम कार्बोनेट छोड़ने पर पोटैसियम परसलफेट का अवक्षेप आता है—

$$(NH_4)_2S_2O_8 + K_2CO_3 = K_2S_2O_8 \downarrow + (NH_4)_2CO_3$$

इसी प्रकार सोडियम परसलफेट बनता है। बेरियम हाइड्रौक्साइड के योग से बेरियम परसलफेट बनता है। लवण के ऊपर हवा प्रवाहित करके अमोनिया अलग कर देते हैं—

$$(NH_4)_2S_2O_8 + Ba(OH)_2 = BaS_2O_8 + 2NH_3 + 2H_2O$$

कैलसियम परसलफेट इतना अधिक विलेय है, कि इसके मणिभ नहीं बनाये जा सकते।

कैरो का पर-एक-सलफ्यूरिक ऐसिड (Caro's Persulphuric acid), H_2SO_5—सन् १८६८ में कैरो (Caro) ने पोटैसियम परसलफेट को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर एक नया परसलफ्यूरिक ऐसिड बनाया जो प्रबल उपचायक था—यह ऐनीलिन को नाइट्रोबैंज़ीन में परि-

णत कर सकता था। यह परसलफ्यूरिक ऐसिड मार्शल के परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड से भिन्न था। इस ऐसिड का नाम कैरो का ऐसिड पड़ा। सन् १९०१ में बायर (Baeyer) और विल्लिगर (Villiger) ने इसका विशेष अध्ययन किया।

बायर और विल्लिगर ने सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ पोटैसियम परसलफेट को पीसा और फिर इसे १ घंटा रख छोड़ा। अब प्राप्त मिश्रण को बर्फ पर डाला। जो सलफ्यूरिक ऐसिड मुक्त रह गया उसे अविलेय बेरियम फॉसफेट के साथ हिला कर दूर कर लिया। इस प्रकार इन लोगों को जो विलयन मिला उसमें संभवतः मार्शल का परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड, कैरो का ऐसिड और हाइड्रोजन परौक्साइड तीनों थे।

विलयन में उन्होंने SO_3 और परौक्साइड ऑक्सीजन O का अनुपात निकाला—

$$\frac{SO_3}{O} = १:१$$

यह अनुपात १:१ मिला अतः केरो ऐसिड का सूत्र—

$$SO_3 + O + H_2O = H_2SO_5$$

H_2SO_5 हुआ।

सन् १९०६ में आहर्ले (Ahrle) ने गन्धक त्रिऑक्साइड और निर्जल हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से भी मुक्त कैरो का ऐसिड बनाया—

$$H_2O_2 + SO_3 \rightleftharpoons H_2SO_5$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और हाइड्रोजन परौक्साइड के बीच की प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है—

$$H_2O_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2SO_5 + H_2O$$

कैरो का ऐसिड श्वेत मणिभीय पदार्थ है जिसका द्रवणांक ४५° है। यह ठोस रूप में कई दिन रक्खा जा सकता है, पर धीरे धीरे यह ओज़ोन-युक्त ऑक्सीजन देने लगता है।

कैरो का ऐसिड भी लगभग सभी उपचायक प्रतिक्रियायें देता है जो मार्शल का परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड देता है। अन्तर इतना है कि यह पोटैसियम आयोडाइड के विलयन के साथ तत्क्षण आयोडीन मुक्त कराता है (मार्शल का ऐसिड धीरे धीरे)। पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को यह ऐसिड भी नीरंग नहीं करता। इस प्रकार हाइड्रोजन परौक्साइड, कैरो के ऐसिड और मार्शल के ऐसिड तीनों की पहिचान की जा सकती है।

कैरो के ऐसिड का आयतन अनुमापन कॉस्टिक क्षारों से नहीं किया जा सकता, चाहे मेथिल-ऑरेञ्ज सूचक काम में लावें, चाहे फीनोलथैलीन, मेथिल ऑरेञ्ज तो उपचित हो जाता है, और फीनोलथैलीन से स्पष्ट बिन्दु नहीं मिलता।

कैरो के ऐसिड के लवण नहीं ज्ञात हैं।

थायोसलफ्यूरिक और थायोनिक ऐसिड

[Thiosnlphuric and Thionic Acids]

थायोसलफेट और थायोसलफ्यूरिक ऐसिड, $H_2 S_2 O_3$—थायोसलफ्यूरिक ऐसिड तो अस्थायी है। पर इसके लवण अधिक स्थायी हैं। इन लवणों में **सोडियम थायोसलफेट** सबसे अधिक प्रसिद्ध है। इसे **हाइपो** कहते हैं।

(१) यदि सोडियम सलफाइट के विलयन को गन्धक चूर्ण के साथ उबाला जाय, तो विलयन के ठंढा होने पर एक लवण पृथक् होता है जो $Na_2 S_2 O_3.5H_2 O$, है।

$$Na_2 SO_3 + S = Na_2 S_2 O_3$$

५० ग्राम सोडियम सलफाइड के मणिभों को १०० c.c. पानी में घोलो और ७ ग्राम गन्धक का महीन चूर्ण (गन्धक-पुष्प नहीं, क्योंकि उसमें निष्क्रिय अमणिभ गन्धक होता है) मिलाओ। मिश्रण को धीरे धीरे २ घंटे तक उबालो (कुछ पानी उड़ जायगा, इसलिये बीच बीच में थोड़ा सा पानी डालते जाओ)। जब सब गन्धक विलुप्त हो जाय, गरम विलयन को छान लो, और फिर चीनी की प्याली में औटाओ। विलयन को तब तक गाढ़ा करो, जब तक कि एक मणिभ हाइपो का डालने पर यह मणिभीकृत न होने योग्य बन जाय।

(२) क्षार के व्यवसाय में जो व्यर्थ कैलसियम सलफाइड कूड़े कचड़े में होता है, उससे भी हाइपो बनाया जा सकता है। हवा में खुला रख छोड़ने पर यह कैलसियम थायोसलफेट बन जाता है। इसमें फिर सोडियम कार्बोनेट छोड़कर सोडियम थायोसलफेट बनाते हैं:—

$$2CaS_2 + 3O_2 = 2CaS_2 O_3$$

$$CaS_2 O_3 + Na_2 CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2S_2O_3$$

(३) यदि कॉस्टिक क्षार के साथ गन्धक गलाया जाय या विलयन में उबाला जाय, तो सलफाइड और थायोसलफेट दोनों बनते हैं—

$$6NaOH + 4S = Na_2 S_2O_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$

(४) विलेय सलफाइड के हवा में उपचित होने पर भी थायोसलफेट बनता है—

$$2K_2S + 3O_2 = 2K_2S_2O_3$$
$$2K_2S_5 + 3O_2 = 2K_2S_2O_3 + 6S$$

(५) कच्चे सोडियम सलफाइड को जिसमें कुछ सोडियम कार्बोनेट होता ही है, गन्धक द्विऑक्साइड के साथ गरम करने पर भी हाइपो बनता है—

$$2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

(६) यदि सोडियम सलफाइड और सोडियम सलफाइट का समाणु-मिश्रण लिया जाय और आयोडीन से प्रतिक्रिया करें तो हाइपो बनेगा—

$$Na{-}S{-}Na + I_2 + Na{-}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{-}ONa = 2NaI + Na{-}S{-}SO_2{-}ONa$$

गुण—(१) हाइपो के विलयन में यदि ऐसिड का हलका विलयन छोड़ा जाय तो कुछ क्षणों के लिये थायोसलफ्यूरिक ऐसिड बनता है, पर बाद को यह सलफ्यूरस ऐसिड और गन्धक में विभक्त हो जाता है—

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3$$
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

(२) हाइपो को यदि गरम करें तो यह विभक्त होकर सोडियम सलफेट और सोडियम पंचसलफाइड देता है । इसी प्रकार की प्रतिक्रिया अन्य थायोसलफेटों के साथ भी होती है—

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

भारी धातुओं के थायोसलफेटों के विलयन उबालने पर ही सलफाइड, गन्धक और सलफेट आदि में विभक्त हो जाते हैं ।

(३) आयोडीन के विलयन को हाइपो नीरंग करता है । आयोडीन और थायोसलफेट की प्रतिक्रिया में चतुःथायोनेट बनते हैं—

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

(४) फेरिक क्लोराइड के योग से भी हाइपो चतुःथायोनेट में परिणत हो जाता है—

$$2Na_2S_2O_3 + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2NaCl + Na_2S_4O_6$$

ये दोनों प्रतिक्रियायें (३ और ४) आयोडीन के अनुमापन (titration) में काम आती हैं।

(५) अधिक प्रबल उपचायकों के साथ (जैसे क्लोरीन या ब्रोमीन) हाइपो सलफेट और सलफ्यूरिक ऐसिड में परिणत हो जाता है—

$$Na_2 S_2 O_3 + 4Cl_2 + 5H_2 O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

हाइपो का उपयोग "एंटीक्लोर" के रूप में कपड़ों के व्यवसाय में होता है। क्लोरीन द्वारा वस्त्र नीरंग किये जाते हैं, और क्लोरीन की अवशिष्ट मात्रा को हाइपो के विलयन से दूर करते हैं।

(६) हाइपो के विलयन में सिलवर क्लोराइड, सिलवर ब्रोमाइड या सिलवर आयोडाइड आसानी से घुल जाते हैं—

$$Na_2 S_2 O_3 + AgCl = Na.\ AgS_2 O_3 + NaCl$$
$$Na_2 S_2 O_3 + AgBr = Na.AgS_2 O_3 + NaBr$$

इस सोडियम सिलवर थायोसलफेट का स्वाद मीठा होता है। फोटोग्राफी में इसी प्रतिक्रिया के अनुसार हाइपो का उपयोग चित्र स्थायी करने में ("फिक्स") होता है।

(७) रजत नाइट्रेट के विलयन के साथ हाइपो पहले तो सफेद अवक्षेप रजत थायोसलफेट का देता है, पर यह अवक्षेप रजत सलफाइड बनने के कारण बाद को काला पड़ जाता है—

$$2AgNO_3 + Na_2 S_2 O_3 = 2Ag_2 S_2 O_3 \downarrow + 2NaNO$$
$$Ag_2 S_2 O_3 + H_2 O = Ag_2 S \downarrow + H_2 SO_4$$

हाइपो का संगठन—सोडियम सलफेट का एक ऑक्सीजन परमाणु गन्धक परमाणु द्वारा स्थापित कर दिया जाय, तो थायोसलफेट बन जाता है—

$Na_2 SO_4$ $\qquad$ $Na_2 S (O_3.S)$ या $Na_2 S_2 O_3$

सोडियम सलफाइट और ऑक्सीजन के योग से जैसे सोडियम सलफेट बनता है, वैसे ही सोडियम सलफाइट और गन्धक के योग से थायोसलफेट बनता है।

$$Na_2 SO_3 + O = Na_2 SO_4$$
$$Na_2 SO_3 + S = Na_2 S_2 O_3$$

सोडियम सलफाइट के दो सूत्र हो सकते हैं—

$$SO_2 \left\langle \begin{matrix} ONa \\ Na \end{matrix} \right. \quad \text{या} \quad SO \left\langle \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} \right.$$

अतः थायोसलफेट के भी दो सूत्रों की संभावना है—

$$S_2 \left\langle \begin{matrix} ONa \\ SNa \end{matrix} \right. \qquad SO.S \left\langle \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} \right.$$

(१) (२)

क्योंकि सोडियम सलफेट, $SO_2 \left\langle \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} \right.$ है, और थायोसलफेट और सलफेट समान हैं, अतः हाइपो का सूत्र भी संभवतः (१) वाला ही है।

(१) रजत थायोसलफेट और पानी के योग से रजत सलफाइड बनता है, इसका समर्थन निम्न सूत्र के आधार पर होगा।

$$SO_2 \left\langle \begin{matrix} OAg \\ SAg \end{matrix} \right. + H_2O = SO_2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. + Ag_2S$$

इससे भी (१) वाले सूत्र का समर्थन होता है।

(२) एथिल ब्रोमाइड और सान्द्र सोडियम थायोसलफेट विलयन के योग से सोडियम एथिल थायोसलफेट बनता है—

$$C_2H_5Br + Na_2S_2O_3 = C_2H_5.Na.S_2O_3 + NaBr$$

इसको हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम करें, तो एथिल हाइड्रोजन-सलफाइड (मरकप्टान), C_2H_5SH, बनता है जिसमें एथिल मूल गन्धक के साथ सीधे सम्बद्ध है। अतः सोडियम एथिल थायोसलफेट में भी एथिल मूल गन्धक के साथ सम्बद्ध होना चाहिये—

$$SO_2 \left\langle \begin{matrix} ONa \\ SC_2H_5 \end{matrix} \right. + HOH = SO_2 \left\langle \begin{matrix} ONa \\ OH \end{matrix} \right. + C_2H_5SH$$

मरकप्टान (mercaptan) में एथिल मूल गन्धक के साथ ही सम्बद्ध है, इसकी पुष्टि इसके उपचयन से होती है जिससे एथिल सलफोनिक ऐसिड बनता है—

$$C_2H_5SH + 3O = C_2H_5SO_3H$$

अतः हाइपो का सूत्र निम्न हुआ—

थायोसलफेट थायोसलफ्यूरिक ऐसिड

द्विथायोनिक ऐसिड, $H_2S_2O_6$—यदि पानी में पायरोलूसाइट (MnO_2) या लोहे या कोबल्ट के ऑक्साइड आलम्बित किये जायं, और फिर गन्धक द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित करें तो द्विथायोनेट बनते हैं—

(१) $2MnO_2 + 3SO_2 = Mn_2(SO_3)_3 + O$
$= MnS_2O_6 + MnSO_4$

(२) $2Fe(OH)_3 + 3SO_2 = Fe_2(SO_3)_3 + 3H_2O$
$Fe_2(SO_3)_3 = FeS_2O_6 + FeSO_3$

यदि मिश्रण में बेरियम हाइड्रौक्साइड डाला जाय, और विलयन को छाना जाय, तो बेरियम सलफेट और मैंगनस ऑक्साइड (या बेरियम सलफाइट और फेरस हाइड्रौक्साइड) तो छन्ने पर रह जायंगे और विलेय बेरियम थायोसलफेट विलयन में चला आवेगा—

$$FeS_2O_6 + FeSO + 2Ba(OH)_2 = 2Fe(OH)_2 \downarrow + BaSO_3 \downarrow + BaS_2O_6$$

बेरियम द्विथायोनेट के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड की गुणित मात्रा छोड़ने पर द्विथायोनिक ऐसिड मुक्त हो जायगा—

$$BaS_2O_9 + I_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + H_2S_2O_6$$

इसका विलयन गरम करके कुछ गाढ़ा किया जा सकता है, पर अधिक गरम होने पर यह विभक्त हो जाता है—

$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$$

इसके लवण भी गरम होने पर गन्धक द्विऑक्साइड देते हैं। (गन्धक नहीं)—

$$K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2$$

सोडियम द्विथायोनेट और सोडियम संरस के योग होने पर सोडियम सलफाइट बनता है—

$$\begin{array}{l} SO_2 . ONa \\ | \\ SO_2 . ONa \end{array} + \begin{array}{l} Na \\ \\ Na \end{array} = SO_2 \begin{cases} ONa \\ Na \end{cases} + SO_2 \begin{cases} ONa \\ Na \end{cases}$$

अर्थात् $2Na_2 SO_3$

इस प्रतिक्रिया के आधार पर द्विथायोनिक ऐसिड का सूत्र निम्न हुआ—

$$\begin{array}{l} SO_2 —OH \\ | \\ SO_2 —OH \end{array}$$

त्रिथायोनिक ऐसिड, (Trithionic acid) $H_2 S_3O_6$—यह ऐसिड मुक्त रूप में नहीं पाया जाता पर इसके लवण **त्रिथायोनेट** मिलते हैं।

(१) यदि पोटैसियम बाइसलफाइट को गन्धक से साथ धीरे धीरे गरम किया जाय तो पोटैसियम त्रिथायोनेट बनता है—

$$6KHSO_3 + 2S = 2K_2 S_3O_6 + K_2 S_2 O_3 + 3H_2 O$$

(२) पोटैसियम सिलवर थायोसलफेट के विलयन को गरम करें तो सिलवर सलफाइड का अवक्षेप आता है, और विलयन में **पोटैसियम त्रिथायोनेट,** $K_2S_3O_6$, रहता है—

$$\begin{array}{l} SO_2 \begin{cases} OK \\ S.Ag \end{cases} \\ SO_2 \begin{cases} S.Ag \\ OK \end{cases} \end{array} = Ag_2S + S \begin{cases} SO_2\ OK \\ SO_2\ OK \end{cases}$$

(३) पोटैसियम थायोसलफेट के विलयन को गन्धक द्विऑक्साइड से तब तक संतृत करें जब तक विलयन पीला न पड़ जाय, और फिर तब तक रख छोड़ें जब तक नीरंग न हो जाय, और फिर गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करें तो पोटैसियम त्रिथायोनेट के मणिभ मिलेंगे —

$$2K_2 S_2 O_3 + 3SO_2 = 2K_2 S_3O_6 + S$$

त्रिथायोनेट लवणों में पोटैसियम लवण ही अधिक प्रसिद्ध है। यह गरम होने पर गन्धक और गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$K_2 S_3O_6 = K_2 SO_4 + SO_2 + S$$

ठंढे तापक्रम पर यह बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप नहीं देता; रजत नाइट्रेट के साथ पीला अवक्षेप आता है। यह थोड़ी देर में काला पड़ जाता है।

चतुः थायोनिक ऐसिड, $H_2 S_4 O_6$—(१) यह कहा जा चुका है कि सोडियम थायोसलफेट को आयोडीन के विलयन में मिलाया जाय तो आयोडीन का रंग उड़ जाता है। प्रतिक्रिया में सोडियम चतुःथायोनेट बनता है—

$$2Na_2 S_2 O_3 + I_2 = Na_2 S_4 O_6 + 2NaI$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग आयोडीन-अनुमापन में (स्टार्च-निशास्ता-सूचक की उपस्थिति में) किया जाता है।

फोर्डो (Fordos) और गेलिस (Gelis) ने १८४३ में सोडियम चतुः-थायोनेट की खोज की थी। यदि शुद्ध लवण बनाना है, तो आयोडीन को एलकोहल में घोलना चाहिये और विलयन को ठंढा करके बूँद बूँद करके सोडियम थायोसलफेट का संतृप्त विलयन डालना चाहिये। सोडियम चतुः-थायोनेट एलकोहल की विद्यमानता में पृथक् होने लगेगा। छान कर इसे एलकोहल से धोना चाहिये, और फिर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर सुखा लेना चाहिये।

(२) ताम्र सलफेट और सोडियम थायोसलफेट के योग से पहले तो ताम्र थायोसलफेट का अवक्षेप आता है, पर यह बाद को क्यूप्रस चतुः थायोनेट में परिणत हो जाता है।

$$CuSO_4 + Na_2 S_2 O_3 = CuS_2 O_3$$

$$2CuS_2 O_3 = Cu_2 S_4 O_6$$

(३) बरियम थायोसलफेट के विलयन में आयोडीन मिलाने पर बेरियम चतुःथायोनेट बनता है, और साथ साथ बेरियम आयोडाइड भी बनता है—

$$2BaS_2 O_3 + I_2 = BaI_2 + BaS_4O_6$$

यदि इस मिश्रण में एलकोहल छोड़ा जाय तो एलकोहल में आयोडीन और बेरियम आयोडाइड तो घुल जायँगे, और बेरियम चतुःथायोनेट अविलेय रह जायगा। इसे पृथक् कर लें, और फिर पानी में घोल कर इस बेरियम लवण में सलफ्यूरिक ऐसिड की गुणित मात्रा छोड़ें तो बेरियम सलफेट अवक्षिप्त हो जायगा, और विलयन में मुक्त चतुःथायोनिक ऐसिड रहेगा।

$$BaS_4O_6 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + H_2S_4O_6$$

चतुःथायोनिक ऐसिड नीरंग द्रव है। इसके विलयनों में यह काफी स्थायी है। सीमा से अधिक गाढ़ा करने पर यह निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$H_2S_4O_6 = H_2SO_4 + SO + 2S$$

सोडियम चतुःथायोनेट सोडियम संरस और पानी के योग से सोडियम थायोसलफेट देता है—

$$Na_2S_4O_6 + 2Na = 2Na_2S_2O_3$$

सोडियम चतुःथायोनेट सोडियम सलफाइड के योग से भी थायोसलफेट और गन्धक देता है—

$$Na_2S_4O_6 + Na_2S = S + 2Na_2S_2O_3$$

पंचथायोनिक ऐसिड, $H_2S_5O_6$—यदि सलफ्यूरस ऐसिड के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय तो अनेक पदार्थ बनते हैं। कोलायडीय गन्धक का तो अवक्षेप आता है, और जो दूधिया विलयन होता है (जिसे वेकनरोडर—Wackenroder's का विलयन कहते हैं), उसमें **पंचथायोनिक ऐसिड** होता है। यदि विलयन में एक-तिहाई तुल्यांक मात्रा कास्टिक पोटाश की डालें, और विलयन को स्वतः सूखने दें, तो तो पोटैसियम चतुःथायोनेट का मिश्रण मिलेगा। आंशिक मणिभीकरण द्वारा दोनों के रवों को पृथक् पृथक् कर सकते हैं। जाइलीन और ब्रोमोफार्म के २.५ घनत्व के मिश्रण में प्लावन-विधि द्वारा दोनों के मणिभ अलग किये जा सकते हैं। पोटैसियम चतुःथायोनेट, $K_2S_4O_6$, नीचे बैठ जायगा, और पंचथायोनेट, $K_2S_5O_6$, ऊपर उठ आवेगा।

वेकनरोडर-विलयन में विभिन्न पदार्थ निम्न प्रतिक्रियाओं द्वारा बनते हैं, जैसा कि डेबस (Debus) ने १८८८ में प्रदर्शित किया था—

$$SO_2 + H_2O = H_2SO$$
$$H_2S + 3SO_2 = H_2S_4O_6$$
$$H_2S_4O + H_2SO_3 = H_2S_3O_2 \quad H_2S_2O_3$$
$$2H_2S_3O_6 + 5H_2S = H_2SO_4 + H_2S_2O_3 + 5H_2O + 8S$$
$$H_2S_4O_6 + H_2S_2O_3 = H_2S_5O_6 + H_2SO_3$$

थायोनिक ऐसिडों की रचना और उनका पारस्परिक संबंध

सोडियम सलफाइड, सोडियम सलफाइट, सोडियम थायोसलफेट आदि के परस्पर युग्म लेकर आयोडीन से प्रतिकृत कराने पर लगभग सभी थायोनेट बन सकते हैं—

(१) $$\begin{matrix} Na_2S \\ Na_2SO_3 \end{matrix} + I_2 = \begin{matrix} NaS \\ | \\ NaSO_3 \end{matrix} + 2NaI$$

थायोसलफेट, $Na_2S_2O_3$

(२) $$\begin{matrix} Na_2SO_3 \\ Na_2SO_3 \end{matrix} + I = \begin{matrix} NaSO_3 \\ | \\ NaSO_3 \end{matrix} + 2NaI$$

द्वि-थायोनेट, $Na_2S_2O_6$

(३) $$\begin{matrix} Na_2SO_3 \\ Na_2S_2O_3 \end{matrix} + I_2 = \begin{matrix} NaSO_3 \\ | \\ NaS_2O_3 \end{matrix} + 2NaI$$

त्रि-थायोनेट, $Na_2S_3O_6$

(४) $$\begin{matrix} Na_2S_2O_3 \\ Na_2S_2O_3 \end{matrix} + I_2 = \begin{matrix} NaS_2O_3 \\ | \\ NaS_2O_3 \end{matrix} + 2NaI$$

चतुःथायोनेट, $Na_2S_4O_6$

(५) $$\begin{matrix} Na_2S_2O_3 \\ Na_2S_2O_3 \end{matrix} + 2I_2 = \begin{matrix} Na-S_2O_3 \\ | \\ S \\ | \\ Na-S_2O_3 \end{matrix} + 4NaI$$

$Na_2S_5O_6$

ऊपर दिये गये सूत्रों से यह न समझना चाहिये के Na–Na के बीच में कोई बन्ध है। थायोनिक ऐसिडों की रचना निम्न प्रकार है (ब्लोम्सट्रेण्ड, १८७०)—

$$\begin{matrix} SO_2.OH \\ | \\ SO_2.OH \end{matrix} \qquad S\begin{matrix} / SO_2.OH \\ \backslash SO_2.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} S-SO_2OH \\ | \\ S-SO_2OH \end{matrix} \qquad S\begin{matrix} / S-SO_2OH \\ \backslash S-SO_2OH \end{matrix}$$

द्विथायोनिक ऐसिड — त्रिथायोनिक ऐसिड — चतुःथायोनिक ऐसिड — पंचथायोनिक ऐसिड

गन्धक के अन्य ऑक्सि-ऐसिड

सलफौक्जिलिक ऐसिड (Sulphoxylic acid)—H_2SO_3—यह केवल जिंक लवण के रूप में अथवा कार्बनिक यौगिकों के रूप में पाया जाता है। मुक्त अम्ल तैयार नहीं किया जा सका। यशद धातु और सलफ्यूरिल क्लोराइड के योग से यह बनता है—

$$2Zn + SO_2Cl_2 = ZnSO_2 + ZnCl_2$$

फॉर्मेलडीहाइड के साथ इसका निम्न यौगिक मिलता है—

$$HCOH.\ NaHSO_2\ .\ 2H_2O$$

सोडियम एथिलेट और गन्धक सेस्कि्ऑक्साइड के योग से सोडियम सलफौक्सिलेट बनता है—

$$2C_2H_5ONa + S_2O_3 = Na_2SO_2 + (C_2H_2)_2SO_3$$

क्षार के जलीय विलयन और गन्धक एकौक्साइड के योग से भी यह बनता है—

$$2NaOH + SO = Na_2SO_2 + H_2O$$

हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड (Hyposulphurous acid), $H_2S_2O_4$—(१) यदि यशद (जस्ता) धातु को सलफ्यूरस ऐसिड में घोला जाय तो धातु घुल तो जाती है, पर हाइड्रोजन नहीं निकलता। प्रतिक्रिया में यशद सलफाइट तो नहीं, प्रत्युत यशद हाइपोसलफाइट, ZnS_2O_4, बनता है—

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

(२) सोडियम बाइसलफाइट के सान्द्र विलयन में जस्ता धातु की रज छोड़ी जाय और फिर गन्धक द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय, तो सोडियम हाइपोसलफाइट बनता है—

$$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + H_2O$$

$$ZnSO_3 + Ca(OH)_2 = Zn(OH)_2 + CaSO_3$$

इस मिश्रण विलयन में यदि चूना डाला जाय तो जस्ता या यशद हाइड्रौक्साइड बन कर अवक्षिप्त हो जायगा जिसे छान लिया जा सकता है। विलयन को फिर नमक से संतृप्त करें तो सोडियम हाइपोसलफाइट के मणिभ पृथक् होंगे (नमक की उपस्थिति में सोडियम हाइपोसलफाइट की विलेयता कम हो जाती है)।

कैलसियम हाइपोसलफाइट के विलयन में ऑक्ज़ेलिक ऐसिड डालने पर कैलसियम ऑक्ज़ेलेट पृथक् हो जाता है, और पीला विलयन मुक्त हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड का मिलता है—

$$CaS_2O_4 + H_2C_2O_4 = CaC_2O_4 \downarrow + H_2S_2O_4$$

यह पीला विलयन हवा से ऑक्सीजन ले करके उपचित हो जाता है और गन्धक द्विऑक्साइड बनता है—

$$2H_2S_2O_4 + O_2 = 2H_2O + 4SO_2$$

सोडियम हाइपोसलफाइट को सोडियम हाइड्रोसलफाइट भी कहा जाता है। नील की रंगाई में इस लवण का विशेष उपयोग होता है क्योंकि यह अच्छा अपचायक है। यह इंडिगो या नील को इंडिगो-ह्वाइट (श्वेतनील) में परिणत कर देता है, जो विलेय है (नील रंग स्वतः पानी में नहीं घुलता)।

$$Na_2S_2O_4 + 2H_2O = 2NaHSO_3 + 2H \text{ (नवजात)}$$

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H = C_{16}H_{12}N_2O_2$$

नील (अविलेय) श्वेत नील (विलेय)

हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड ताम्र सलफेट के विलयन को अपचित करके लाल ताम्रहाइड्राइड, Cu_2H_2, देता है। रजत नाइट्रेट के विलयन का अपचयन करके चाँदी देता है और पारे के लवणों को अपचित करके पारा देता है।

यह ऐसिड और इसके लवण गरम किये जाने पर विभक्त हो जाते हैं—

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$$

सोडियम पायरोसलफाइट

$$= Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + SO_2$$

पायरोसलफ्यूरिक ऐसिड, $H_2S_2O_7$—यह धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड में रहता है—

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट रक्ततप्त किये जाने पर पोटैसियम पायरो-सलफेट देता है—

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

नमक और गन्धक त्रिऑक्साइड की प्रतिक्रिया से भी सोडियम पायरोसलफेट बनता है—

$$2NaCl + 3SO_3 = Na_2S_2O_7 + SO_2Cl_2$$

गन्धक के ऑक्सि-हैलोजन यौगिक

सलफ्यूरस और सलफ्यूरिक ऐसिड की रचना के अनुकूल तीन ऑक्सि-हैलोजन यौगिक महत्व के हैं—

$$SO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rightarrow SO\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$ थायोनिल क्लोराइड

$$SO_2\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rightarrow SO_2\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} \rightarrow SO_2\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड सलफ्यूरिल क्लोराइड

थायोनिल क्लोराइड के समान ही थायोनिल ब्रोमाइड, $SOBr_2$, थायोनिल फ्लोराइड SOF_2 और थायोनिल क्लोरो-ब्रोमाइड, $SOClBr$, भी ज्ञात हैं।

थायोनिल क्लोराइड(Thionyl chloride),$SOCl_2$—(१) सोडियम सलफाइट पर फॉसफोरस पंचक्लोराइड की प्रतिक्रिया करने से यह बनता है—

$$SO\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} + 2PCl_5 = SO\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2NaCl$$

(२) यदि फॉसफोरस पंचक्लोराइड के ऊपर गन्धक द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय तो एक द्रव मिलता है, जिसके आंशिक स्रवण से **थायोनिल** क्लोराइड (क्वथनांक ७८°) और फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड (क्वथनांक १०७°) मिलते हैं—

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

(३) गन्धक और क्लोरीन एकौक्साइड के योग से—१२° पर भी थायोनिल क्लोराइड बनता है—

$$Cl_2O + S = SOCl_2$$

(४) तप्त कोयले पर गन्धक द्विऑक्साइड और कार्बोनिल क्लोराइड गैस प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$COCl_2 + SO_2 = CO_2 + SOCl_2$$

(५) व्यापारिक मात्रा में यह ७५°–८०° पर गन्धक त्रिऑक्साइड और गन्धक क्लोराइड के योग से बनाया जाता है।

$$SO_3 + S_2Cl_2 = SOCl_2 + SO_2 + S$$

मिश्रण में क्लोरीन गैस प्रवाहित करके गन्धक को फिर गन्धक क्लोराइड में परिणत कर लेते हैं।

थायोनिल क्लोराइड नीरंग द्रव है जिसका क्वथनांक ७८° और ०° पर घनत्व १.६७७ है। नम हवा में यह धूम देता है। पानी के योग से यह विभक्त होकर सलफ्यूरस और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl$$
$$= H_2O + SO_2 + 2HCl$$

थायोनिल क्लोराइड को सलफ्यूरस ऐसिड का ऐसिड क्लोराइड मानना चाहिये।

थायोनिल ब्रोमाइड, $SOBr_2$—थायोनिल क्लोराइड और पोटैसियम ब्रोमाइड के योग से थायोनिल ब्रोमाइड बनता है—

$$2KBr + SOCl_2 = SOBr_2 + 2KCl$$

यह नारंगी रंग का द्रव है, जिसका क्वथनांक ५६०/४०मि. मी. है।

थायोनिल फ्लोराइड, SOF_2—थायोनिल क्लोराइड और आर्सेनिक फ्लोराइड, AsF_3 के योग से थायोनिल फ्लोराइड बनता है जिसका क्वथनांक ३२° है।

$$2AsF_3 + 3SOCl_2 = 3SOF_2 + 2AsCl_3$$

यह शुष्क अमोनिया के साथ $2SOF_2 . 5NH_3$, और $2SOF_2 . 7NH_3$ रूप के युक्त यौगिक बनाता है।

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड, $ClSO_3H$—यदि सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड को फॉसफोरस पंचक्लोराइड से प्रवाहित किया जाय तो दो यौगिक बनते हैं—क्लोरोसलफोनिक ऐसिड, $Cl.SO_3H$ और सलफ्यूरिल क्लोराइड, SO_2Cl_2

$$SO_2(OH)_2 \rightarrow SO_2(OH)Cl \rightarrow SO_2Cl_2$$

इन प्रतिक्रियाओं में सलफ्यूरिक ऐसिड के हाइड्रौक्सिल मूल एक एक कर के क्लोरोमूल से स्थापित हो जाते हैं।

$$SO_2(OH)_2 + PCl_5 = SO_2(OH)Cl + POCl_3 + HCl$$
$$SO_2(OH)Cl + PCl_5 = SO_2Cl_2 + POCl_3 + HCl$$

इस प्रकार प्रतिक्रिया के मिश्रण में तीन पदार्थ होंगे—क्लोरोसलफोनिक ऐसिड (क्वथ० १५१°), सलफ्यूरिल क्लोराइड (क्वथ० ६६.१°) और फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड (क्वथ० १०७.२°)। इन तीनों के क्वथनांक काफ़ी भिन्न हैं अतः इन्हें आंशिक स्रवण द्वारा अलग अलग किया जा सकता है।

गन्धक त्रिऑक्साइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस के योग से भी क्लोरोसलफोनिक ऐसिड बन सकता है—

$$SO_3 + HCl = Cl.SO_3H$$

फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से भी क्लोरोसलफोनिक ऐसिड बनता है—

$$2SO_2(OH)_2 + POCl_3 = 2Cl.SO_2(OH) + HPO_3 + HCl$$

व्यापारिक परिमाण पर यह धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड (जिसमें गन्धक त्रिऑक्साइड का आधिक्य हो) और शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड के योग से बनाया जाता है। प्रतिक्रिया समाप्त होने पर स्रवण करके इसे पृथक् कर लेते हैं।

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड नीरंग धूमवान द्रव है जिसका २०° पर घनत्व १.७५३ है। पानी के योग से इसका प्रचंडतापूर्वक उद्विच्छेदन होता है—

$$Cl.SO_3H + H_2O = SO_2(OH)_2 + HCl$$

यदि इसे १७०° तक गरम करें तो यह सलफ्यूरिल क्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड देता है—

$$2Cl.SO_2OH = SO_2Cl_2 + SO_2(OH)_2$$

और ऊँचे तापक्रम तक गरम करने पर यह क्लोरीन, गन्धक द्विऑक्साइड और पानी में परिणत हो जाता है।

सिलवर नाइट्रेट और क्लोरोसलफोनिक ऐसिड में उग्रतापूर्वक प्रतिक्रिया होती है, और नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$2Cl.SO_2(OH) + 2AgNO_3 = 2AgCl + 2SO_2(OH).NO_2 + O_2$$

सलफ्यूरिल क्लोराइड, SO_2Cl_2 —धूप में यह क्लोरीन और गन्धक द्विऑक्साइड के योग से सीधे बनाया जा सकता है। इस प्रतिक्रिया में गन्धक, जान्तव कोयला अथवा ऐसीटिक एनहाइड्राइड उत्प्रेरक का काम करते हैं—

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2$$

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड को बन्द नली में १८०° तक गरम करके भी इसे बना सकते हैं। जैसा ऊपर कहा जा चुका है, फॉसफोरस पंचक्लोराइड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का देर तक योग करा के भी इसे बनाया जा सकता है।

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड को १% मरक्यूरिक सलफेट के साथ ७०° गरम करने पर भी यह सलफ्यूरिल क्लोराइड बनता है। मरक्यूरिक सलफेट उत्प्रेरक का काम करता है।

सलफ्यूरिल क्लोराइड नीरंग धूमवान द्रव है, जिसका क्वथनांक ६९° है। जल के योग से यह सलफ्यूरिक ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2\begin{cases}OH \\ OH\end{cases} + 2HCl$$

पायरोसलफ्यूरिल क्लोराइड, $S_2O_5Cl_2$ —गन्धक त्रिऑक्साइड और गन्धक क्लोराइड के योग से यह बनता है—

$$5SO_3 + S_2Cl_2 = 5SO_2 + S_2O_5Cl_2$$

सलफ्यूरिल क्लोराइड और गन्धक त्रिऑक्साइड के योग से भी यह बनता है—

$$SO_3 + SO_2Cl_2 = S_2O_5Cl_2$$

गन्धक त्रिऑक्साइड और फॉसफोरस पंचक्लोराइड के योग से भी बनता है—

$$2SO_3 + PCl_5 = POCl_3 + S_2O_5Cl_2$$

पायरोसलफ्यूरिल क्लोराइड नीरंग भारी द्रव है (घनत्व १·८४४।१८°), जिसका क्वथनांक १५०·७°।७३० मि० मी० है। यह थोड़ा ही धूम देता है और पानी के योग से प्रतिक्रिया धीरे धीरे होती है।

$$S_2O_5Cl_2 + 3H_2O = 2H_2SO_4 + 2HCl$$

धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड और कार्बन चतुःक्लोराइड के योग से भी यह बनता है—

$$CCl_4 + 2SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

यह क्लोरोसलफोनिक ऐसिड के दो अणुओं में से पानी निकाल कर बनता है—

$$\begin{matrix} SO_2\begin{cases}Cl \\ OH\end{cases} \\ SO_2\begin{cases}OH \\ Cl\end{cases}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} SO_2\begin{cases}Cl \\ O\end{cases} \\ SO_2\begin{cases} \\ Cl\end{cases}\end{matrix} \quad \text{या} \quad \begin{matrix}SO_2Cl \\ SO_2Cl\end{matrix}\Big\rangle O$$

गन्धक यौगिकों का ऋणाणु संगठन

गंधक द्विऑक्साइड, SO_2—संयोजयता वाले ऋणाणुओं की संख्या =६ + ६ × २ = १८। तीन परमाणुओं के अष्टकों के लिये २४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या = ½(२४–१८) = ३

अतः $\overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{S} = O$ या :Ö:S̈::Ö:

इसका सूत्र O = S = O ग़लत है।

थायोनिल क्लोराइड, $SOCl_2$—संयोजयता वाले ऋणाणु = ६ + ६ + ७ × २ = २६। चार परमाणुओं के अष्टकों के लिये ३२ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (३२–२६) = ३। अतः इसकी रचना निम्न है—

$\overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{S}(Cl)(Cl)$ अर्थात् :Ö:S̈:C̈l: / :Cl: न कि $O = S(Cl)(Cl)$

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड, $ClSO_3H$—संयोजयता वाले ऋणाणुओं की संख्या = ७ + ६ + ६ × ३ + १ = ३२। इस अणु में Cl, S, और तीन O परमाणुओं के अष्टकों के लिये ४० ऋणाणु और हाइड्रोजन के अष्टक के लिये २ ऋणाणु चाहिये। अतः कुल ४२ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या = ½(४२–३२) = ५

$\overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{S}(O—H)(Cl) \rightarrow \overset{-}{O}$ (with second +) या H / :Ö: / :Ö:S̈:C̈l: / :Ö:

सलफ्यूरिल क्लोराइड, SO_2Cl_2—संयोजयता वाले ऋणाणुओं की संख्या = ६ + ६ × २ + ७ × २ = ३२। पाँच परमाणुओं के अष्टकों के लिये ४० ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (४०–३२) = ४।

$\overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{S}(Cl)(Cl) \rightarrow \overset{-}{O}$ (with second +) या :C̈l: / :Ö:S:Ö: / :C̈l: न कि $O{=}S(Cl)(Cl){=}O$

सलफ्यूरस ऐसिड, H_2SO_3—संयोजयता वाले ऋणाणुओं की संख्या = २ + ६ + ६ × ३ = २६। दो हाइड्रोजनों के अष्टकों के लिये २ × २ = ४

ऋणाणु और शेष ४ परमाणुओं के लिये ३२ ऋणाणु चाहिये, अर्थात् कुल ४ + ३२ = ३६, अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}$ (३६-२६) = ५.

$$\begin{array}{c} ^{-}O \nwarrow \overset{+}{} \;\; \diagup O-H \\ \quad S \\ _{-}O \swarrow \underset{+}{} \;\; \diagdown H \end{array} \quad \text{या} \quad \begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:H \\ H \end{array}$$

H_2SO_3

अतः सलफाइट आयन, SO_3^{--} की रचना निम्न हुई

$$\left[\begin{array}{c} ^{-}O \nwarrow \overset{+}{} \\ \quad S - O \\ _{-}O \swarrow \underset{+}{} \end{array}\right]^{--}$$

गन्धक त्रिऑक्साइड, SO_3—संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या = ६ + ६ × ३ = २४ । ४ परमाणुओं के अष्टकों के लिये ३२ ऋणाणु चाहिये । अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}$ (३२-२४) = ४

$$O = \overset{+}{\underset{+}{S}} \begin{array}{l} \nearrow O^{-} \\ \searrow O_{-} \end{array} \quad \text{या} \quad \begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}::S:\ddot{O}: \end{array}$$

सलफ्यूरिक ऐसिड, H_2SO_4—संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या = २ + ६ + ६ × ४ = ३२ । २ हाइड्रोजन के अष्टकों के लिये ४ ऋणाणु और SO_4 के ५ परमाणुओं के अष्टकों के लिये ४० ऋणाणु चाहिये, योग = ४४ । अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}$ (४४-३२) = ६

$$\begin{array}{c} ^{-}O \nwarrow \overset{+}{} \;\; \diagup O-H \\ \quad S \\ _{-}O \swarrow \underset{+}{} \;\; \diagdown O-H \end{array} \quad \text{या} \quad \begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ H:\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:H \\ :\ddot{O}: \end{array} \quad ; \text{नकि} \quad \begin{array}{c} O \searrow \;\; \diagup OH \\ S \\ O \nearrow \;\; \diagdown OH \end{array}$$

अतः सलफेट आयन SO_4^{--} की रचना निम्न हुई—

$$\left[\begin{array}{c} ^{-}O \nwarrow \overset{+}{} \;\; \diagup O \\ \quad S \\ _{-}O \swarrow \underset{+}{} \;\; \diagdown O \end{array}\right]^{--}$$

मार्शल का परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड, $H_2S_2O_8$—संयोज्यता वाले

ऋणाणुओं की संख्या = २ + २ × ६ + ८ × ६ = ६२। अष्टकों के लिये ४ + ८० = ८४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (८४-६२) = ११

```
 -O     O-
   ↖   ↗
O—S—O—H
|   ++
|   ++
O—S—O—H
   ↙   ↘
 -O     O-
```

या

```
   :Ö:      :Ö:
H:Ö:S:Ö:Ö:S:Ö:H
   :Ö:      :Ö:
```

कैरो का पर-एकसलफ्यूरिक ऐसिड, H_2SO_5—संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या = २ + ६ + ६ × ५ = ३८। अष्टकों के लिये ४ + ४८ = ५२ ऋणाणु चाहिये, अतः बन्धनों की संख्या = ½(५२-३८) = ७

```
-O↖  +   O—H
    S
-O↙  +   O—O—H
```

या

```
   :Ö:
H:Ö:S:Ö:O:H
   :Ö:
```

थायोनिक ऐसिड, $H_2S_2O_6$—बन्धनों की संख्या = ½ (६८-५०) = ९

```
-O↖ ++
    S—O—H
-O↙ |
-O↖ |
    S—O—H
-O↙ ++
```

या

```
   :Ö::Ö:
H:Ö:S: S:Ö:H
   :Ö::Ö:
```

इसी प्रकार अन्य थायोनिक ऐसिडों की रचना निम्न है—

```
-O↖ ++
    S—O—H
-O↙ |
   (S)न
-O↖ |
    S—O—H
-O↙ ++
```

या

```
   :Ö:         :Ö:
H:Ö:S :(S)न:S:Ö:H
   :Ö:         :Ö:
```

सेलीनियम

[Selenium]

स्वेडन के ग्रिप्सहोल्म स्थान पर सीस- वेश्म विधि से सलफ्यूरिक ऐसिड बनाया जाता था। इस कारखाने में गन्धक पायराइटीज़ अयस्क (लोह माक्षिक) से प्राप्त होता था। इस कारखाने में राख की एक लाल ढेरी जमा हो गई थी। इसी ढेरी में से बर्ज़ीलियस (Berzelius) ने १८१७ में सेलीनियम की खोज की। पहले लोगों की यह धारणा थी कि ढेरी के लाल पदार्थ में गन्धक का कोई रूपान्तर विद्यमान है, जिसमें थोड़ा सा टेल्यूरियम भी मिला हुआ है। ढेरी का लाल पदार्थ जलने पर पात-गोभी की सी सड़ाँयद वाली गंध देता था। बर्ज़ीलियस ने देखा कि यह नया तत्त्व टेल्यूरियम से बहुत मिलता जुलता है। अतः उसने इस तत्त्व को भी उससे मिलता जुलता ही नाम सेलीनियम दिया (टेलस = पृथ्वी, सेलीने = चाँद)।

खनिज—यद्यपि सेलीनियम प्रकृति में काफी विस्तृत है, यह दुष्प्राप्य तत्त्व है। इसके अपने खनिज कम पाये जाते हैं—सीसा, पारा, ताँबा, थैलियम, बिसमथ और चाँदी के कुछ सेलेनाइड मिलते हैं जिनमें सेलीनियम की मात्रा ० से ४८ % तक होती है। एक खनिज सेलीनोलाइट (selenolite), SeO_2, है। वोल्केनाइट खनिज में सेलीनियम और गन्धक है—सेलीनियम ६६% तक है। कुछ सेलेनाइट और सेलेनेट भी पाये जाते हैं। विद्युत् विच्छेदन वाले शोधनालयों के ऐनोड-पंक में भी काफी सेलीनियम होता है। उन भट्टियों के धूम्र रज में भी जिनमें पायराइटीज़ जलाया जाता है, सेलीनियम पाया जाता है।

तत्त्व की प्राप्ति—(१) धूम्र पथ की रज से (Flue dust)-धूम्रपथ की रज की ढेरी को पीस कर महीन चूर्ण कर लिया जाता है। फिर इसमें सोडियम कार्बोनेट और सोडियम परौक्साइड मिला कर निकेल की मूषा में गलाते हैं। प्रतिक्रिया में इतना ताप उत्पन्न होता है, कि गलाने के लिये बाहर से गरम करने की आवश्यकता नहीं पड़ती। प्रतिक्रिया पूर्ण होने पर मूषा ठंढी की जाती है, और द्रव्य ठंढा करके तोड़ा जाता है, और पानी के साथ इसकी पिसाई करते हैं। फिर छान कर अविलेय भाग अलग कर देते हैं। छने विलयन को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड द्वारा शिथिल करते हैं, और उबालते हैं। ऐसा करने पर सिलिका अवक्षिप्त हो जाता है, और

सेलेनस ऐसिड, H_2SeO_3, विलयन में चला जाता है। इसमें फिर सोडियम सलफाइट मिलाया जाता है। इससे अपचित होकर धूसर वर्ण का सेलीनियम तत्त्व प्राप्त होता है—

$$H_2SeO_3 + 2H_2SO_3 = H_2O + 2H_2SO_4 + Se$$

(२) ऐनोड पंक से (Anode slimes)- इसे महीन पीस डालते हैं, और तप्त सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से प्रभावित करते हैं। ऐसबेस्टस के तख्ते में होकर इसे छानते हैं। छने विलयन को गरम करके सुखा लेते हैं। अवशेषांश को अब सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं। ऐसा करने पर सेलेनस ऐसिड मिलता है। इससे विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करने पर सेलीनियम तत्त्व प्राप्त होता है—

$$H_2SeO_3 + H_2O + 2SO_2 = Se + 2H_2SO_4$$

सेलेनस ऐसिड को स्टैनस क्लोराइड, सोडियम थायोसलफेट, फॉसफोरस ऐसिड आर्सीनियस ऐसिड, पोटैसियम आयोडाइड, लोहा या जस्ता किसी से भी अपचित किया जा सकता है। अपचयन करने पर सेलीनियम तत्त्व मिलेगा।

सेलीनियम के रूपान्तर—सेलीनियम के पाँच रूपान्तर प्रसिद्ध हैं—

(१) अमणिभ सेलीनियम—यह कार्बन द्विसलफाइड, कार्बन द्विसेलेनाइड, CSe_2 और द्विआयडोमेथेन, CH_2I_2, में विलेय है। यह सेलेनस ऐसिड के अपचयन से मिलता है। ५०°-६०° तक गरम करने पर यह नरम पड़ जाता है, और २२०° पर बिलकुल द्रव हो जाता है। ७०° पर इसके तार भी खिंच सकते हैं। यह लाल रंग का चूर्ण है।

(२) काँचीय सेलीनियम (Vitreous)–यह भी अमणिभ है। ऊपर लिखे गये लाल सेलीनयम चूर्ण को २१७° के निकट गरम करके शीघ्र वेग पूर्वक ठंढा करने पर यह मिलता है। यह काला काँच सा दीखता है। इसके पतले पत्रों में चटक लाल रंग होता है। काँच के समान इसे भी रगड़ कर विद्युन्मय किया जा सकता है। इसका घनत्व ४·२८ है; इसका द्रवणांक अनिश्चित है।

(३) एकानताक्ष सेलीनियम (Monoclinic) (मणिभ)—अमणिभ सेलीनियम को गरम कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर मणिभीकरण करने पर गहरे लाल रंग के अर्ध पारदर्शक मणिभ मिलते हैं। इनका घनत्व ४·४ है। द्रवणांक १७०°-१८०°। यदि ठंढे विलयन में से रवे प्राप्त किये जायं तो उनका रंग नारंगी होता है।

(४) षट् फलकीय धूसर सेलीनियम धातु—अमणिभ सेलीनियम को गला कर २१७° तक ठंढा करने पर और फिर इस तापक्रम पर कुछ देर स्थिर रखने पर सेलीनियम का यह रूपान्तर मिलता है। लाल एकानताक्ष सेलीनियम को १२०° तक गरम करने पर भी यह धीरे धीरे बनता है। इसका घनत्व ४·७८ और द्रवणांक २१७° है। यह कार्बन द्विसेलेनाइड में अविलेय है। यह बिजली का अच्छा चालक है। अन्य रूपान्तरों की अपेक्षा यह अधिक स्थायी और कम क्रियावान है। तीव्र प्रकाश में यह अंधेरे की अपेक्षा अधिक क्रियावान होता है। ४०% सोडियम सलफाइट में इसकी विलेयता तीव्र प्रकाश में रखने पर ६-१४ गुना बढ़ जाती है।

(५) विलेय सेलीनियम (कोलायडीय)—सेलेनस ऐसिड के अपचयन से यह भी बनता है। यह पानी में पूर्णतः विलेय है। लाल धूप-छाँह के रंग का विलयन मिलता है। संभवतः यह कोलायडीय सेलीनियम है। विलयन में यदि ऐसिड या लवण डाले जायं तो यह अधःक्षिप्त हो जाता है।

सेलीनियम के गुण—सेलीनियम के गुण गन्धक के समान हैं। गन्धक के समान ही इसके विभिन्न रूपान्तर होते हैं, जिनका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। सेलीनियम गैस के वाष्प घनत्व के आधार पर इसका अणु ५५०°-६००° के बीच में Se_2 और Se_6 है, ६००°-१८००° के बीच में Se_2 और २०००° के ऊपर यह एकपरमाणुक है।

सेलीनियम धातु साधारण तापक्रम पर बिजली की अच्छी चालक नहीं है, पर २००° पर अच्छी चालक हो जाती है। सेलीनियम के अन्य रूपान्तर इस बात में भिन्नता रखते हैं। उनकी चालकता तापक्रम बढ़ाने पर कम होती है।

सेलीनियम का एक मुख्य अत्यन्त उपयोगी गुण यह है कि थोड़ी ही देर प्रकाश पड़ने पर (१/१००० सेकेंड तक ही क्यों न पड़े) सेलीनियम के रवे की चालकता काफी बढ़ जाती है। अंधेरे में फिर लाने पर अति शीघ्र यह चालकता फिर कम हो जाती है। इस गुण का उपयोग फोटो-इलेक्ट्रिक सेल बनाने में किया जाता है जिसका व्यवहार आज कल बहुत होता है।

सेलीनियम के रासायनिक गुण गन्धक और टेल्यूरियम के बीच के हैं। द्रव सेलीनियम द्रव एंटीमनी, सीसा, बिसमथ, ताँबा, चाँदी और सोना के साथ लगभग पूर्णतः मिश्र्य है।

हवा में गरम करने पर सेलीनियम नीली ज्वाला से जलता है, और ऑक्साइड, SeO_2, बनता है। इसमें दुर्गंधयुक्त जलाँयद आती है।

सेलीनियम हाइड्रोजन से युक्त होकर हाइड्रोजन सेलेनाइड, $H_2 Se$, देता है, और क्लोरीन के साथ क्लोराइड, और धातुओं के साथ सेलेनाइड देता है। यह यौगिक सलफाइडों की अपेक्षा कुछ कम आसानी से बनते हैं, पर सेलीनियम क्लोराइड गन्धक क्लोराइड की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं—इनका जल्दी उदविच्छेदन नहीं होता।

सेलीनियम हाइड्रोजन परौक्साइड या ओज़ोन से उपचित होकर सेलेनिक ऐसिड, $H_2 SeO_4$, देता है।

सेलीनियम सलफ्यूरिक ऐसिड में विलेय है, और हरा विलयन (संभवतः सेलेनो-गन्धक त्रि ऑक्साइड का)—देता है। इसे हलका करें तो सेलीनियम अवक्षिप्त हो जायगा; नाइट्रिक ऐसिड सेलीनियम को सेलेनस ऐसिड में परिवर्तित कर देता है।

सेलीनियम ऑक्साइड—सेलीनियम का प्रसिद्ध ऑक्साइड SeO_2 है। यह सेलीनियम को ऑक्सीजन में (जिसमें नाइट्रस धूम भी कुछ मिला हो) जलाने पर बनता है। सेलीनियम और नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी यह बनता है। पानी के योग से यह ऑक्साइड **सेलेनस ऐसिड**, $H_2 SeO_3$, देता है जो सलफ्यूरस ऐसिड के समान है।

$$H_2 O + SeO_2 = H_2 SeO_3$$

$$H_2 SeO_3 + Na_2 CO_3 = Na_2 SeO_3 + H_2 O + CO_2$$

इस ऐसिड के लवण **सेलेनाइट** (selenite) कहलाते हैं। जैसा कहा जा चुका है, सेलेनस ऐसिड में अपचायक पदार्थ (जैसे गन्धक द्वि ऑक्साइड, स्टैनस क्लोराइड, हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट आदि) डालने पर सेलीनियम अवक्षिप्त हो जाता है।

सेलीनियम का **त्रिऑक्साइड**, SeO_3, कठिनता से बनाया गया है (यह विधि SO_3 बनाने की विधि से सर्वथा भिन्न है)। सेलीनियम को सेलीनियम ऑक्सिक्लोराइड, $SeOCl_2$, में घोल कर ओज़ोन युक्त ऑक्सीजन से प्रभावित करते हैं। ऐसा करने पर श्वेत-पीला या श्वेत पदार्थ, त्रिऑक्साइड, बनता है; पर यह प्रतिक्रिया विश्वसनीय नहीं है, और त्रिऑक्साइड का अस्तित्व सन्दिग्ध है।

सेलेनस ऐसिड के उपचयन से **सेलेनिक ऐसिड**, $H_2 SeO_4$, बनता है। यह उपचयन पोटैसियम परमैंगनेट, क्लोरीन या ब्रोमीन द्वारा किया जा सकता है।

$$H_2SeO_3 + O = H_2SeO_4$$

सब से अच्छी विधि रजत सेलेनाइट, Ag_2SeO_3, में शुद्ध ब्रोमीन डालने की है (रजत ब्रोमाइड छान कर अलग कर लेते हैं)—

$$Ag_2SeO_3 + H_2O + Br_2 = 2AgBr \downarrow + H_2SeO_4$$

सेलेनिक ऐसिड को क्षीण दाब में उड़ा कर निर्जल सेलेनिक ऐसिड भी मिल सकता है। सेलेनिक ऐसिड पानी का योग होने पर गरमी देता है, और कई हाइड्रेट बनते हैं।

सेलेनिक ऐसिड के गरम विलयन में सोना और ताँबा घुल जाते हैं, और ऐसिड अपचित होकर सेलेनस ऐसिड बन जाता है।

सेलेनिक ऐसिड (selenic acid) के लवणों को **सेलेनेट** (selenate) कहते हैं जो सलफेटों के समान हैं—

$$H_2SeO_4 + 2NaOH = Na_2SeO_4 + 2H_2O$$

सेलीनियम को पोटैसियम नाइट्रेट या सोडियम परौक्साइड के साथ गलाने पर भी सोडियम या पोटैसियम सेलेनेट बनते हैं। ये सेलेनेट मणिभीकरण के जल में, मणिभों की आकृति में अथवा विलेयता में सलफेटों से मिलते जुलते हैं। बेरियम सलफेट के समान बेरियम सेलेनेट, $BaSeO_4$, परम अविलेय पदार्थ है। परन्तु बेरियम सेलेनेट को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ यदि उबालें, तो इसका अपचयन हो जाता है, और विलेय सेलेनस ऐसिड बनता है।

$$BaSeO_4 + 4HCl = BaCl_2 + H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2$$

सेलेनेट लवण परस्पर द्विगुण लवण भी बनाते हैं जो फिटकरियों आदि के समान हैं—जैसे $घ_2SeO_4 . FeSeO_4 . 6H_2O$ और $घ_2SeO_4 . Cr_2(SeO_4)_3 . 24H_2O$.

सेलीनियम हैलाइड—साधारण तापक्रम पर सेलीनियम और फ्लोरीन के योग से **सेलीनियम चतुःफ्लोराइड**, SeF_4, बनता है। यदि प्रतिक्रिया ७८° पर हो, तो षट्-फ्लोराइड, SeF_6, बनता है। चतुःफ्लोराइड पानी से उदविच्छेदित हो जाता है।

सेलीनियम दो क्लोराइड देता है—Se_2Cl_2 । और $SeCl_4$, सेलीनियम के ऊपर क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर **सेलीनियम एक-क्लोराइड**, Se_2Cl_2,

बनता है। सेलीनियम को धूमवान नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर इसमें शुष्क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस प्रवाहित करने पर भी एक-क्लोराइड बनता है। यह भूरा तेल सा पदार्थ है। गरम करने पर यह सेलीनियम और सेलीनियम चतुःक्लोराइड में विभक्त हो जाता है—

$$2Se_2Cl_2 = 3Se + SeCl_4$$

क्लोरीन और सेलीनियम एक-क्लोराइड के योग से **सेलीनियम चतुः क्लोराइड**, $SeCl_4$, बनता है—

$$Se_2Cl_2 + 3Cl_2 = 2SeCl_4$$

यह सेलीनियम ऑक्साइड और फॉसफोरस पंचक्लोराइडके योग से भी बनता है—

$$3SeO_2 + 3PCl_5 = 3SeCl_4 + P_2O_5 + POCl_3$$

यह पीला ठोस पदार्थ है जिसका सरलतासे ऊर्ध्वपात हो सकता है। नम वायु के योग से यह उदविच्छेदित हो जाता है।

सेलीनियम ऑक्सिक्लोराइड, $SeOCl_2$, सेलीनियम का प्रसिद्ध यौगिक है। यह सेलीनियम चतुः क्लोराइड और सेलीनियम ऑक्साइड के योग से (क्लोरोफॉर्म के विलयन में) आसानी से बनता है—

$$SeO_2 + SeCl_4 = 2SeOCl_2$$

सेलीनियम चतुःक्लोराइड के आंशिक उदविच्छेदन से भी यह बनता है—

$$SeCl_4 + H_2O = SeOCl_2 + 2HCl$$

सेलीनियम ऑक्साइड पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड प्रवाहित करने पर $SeO_2 . 2HCl$ बनता है। इससे पानी अलग करने पर भी $SeOCl_2$ रह जाता है। इस प्रकार भी यह बनाया जा सकता है। शुद्ध ऑक्सि-क्लोराइड नीरंग होता है, पर साधारणतः यह पीले रंग का भारी द्रव है। यह कार्बन द्विसंलफाइड, क्लोरोफार्म, बैंज़ीन आदि के साथ पूर्णतः मिश्र्य है। इसमें गन्धक, सेलीनियम और टेल्यूरियम आसानी से घुल जाते हैं। इसमें रबर, बेकलाइट, गोंद, सेल्यूलाइड, सरेस आदि पदार्थ भी घुलते हैं। इस प्रकार यह एक अच्छा विलायक है।

सेलीनियम ऑक्साइड और सेलीनियम चतुःब्रोमाइड, $SeBr_4$, के योग से सेलीनियम ऑक्सि-ब्रोमाइड, $SeOBr_2$, भी बनता है जो लाल-पीला ठोस पदार्थ है—द्रवणांक ४१·६°।

हाइड्रोजन सेलेनाइड, H_2Se— ३२०° के नीचे तो हाइड्रोजन और सेलीनियम में योग धीरे धीरे होता है, पर ऊँचे तापक्रमों पर अधिक वेग से, ५७५° पर सबसे अधिक योग होता है।

$$H_2 + Se \rightleftharpoons H_2Se$$

सोडियम सेलेनाइड, Na_2Se, या लोह सेलेनाइड, $FeSe$, पर हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रभाव से यह आसानी से बनता है—

$$FeSe + 2HCl = H_2Se + FeCl_2$$

यह नीरंग गैस है जो ज्वलनशील भी है। इसमें दुर्गन्ध होती है। बर्जीलियस ने लिखा है कि इसका एक बुलबुला सूँघ लेने पर ही नाक इतनी सुन्न हो गयी कि कई घंटे तक तीव्र अमोनिया की गन्ध पता तक न चल सकी। एक आयतन पानी में यह गैस १३·२° पर ३.३१ आयतन घुलती है। इसका विलयन लिटमस के प्रति अम्लीय है। यह गैस धातुओं के लवणों के विलयन के साथ सेलेनाइड के अवक्षेप देती है। बहु-सलफाइडों के समान बहु-सेलेनाइड भी बनते हैं—$घ_2Se_2$, $घ_2Se_3$, $घ_2Se_4$ आदि।

सेलेनोफीन (Selenophene **)** C_4H_4Se— यह यौगिक कार्बनिक यौगिक थायोफीन (Thiophene) से मिलता जुलता है—

थायोफीन सेलेनोफीन

टेल्यूरियम
[Tellurium]

खनिज-विज्ञानवेत्ताओं के सामने बहुत दिनों से यह बात रहस्य की रही कि कुछ खनिजों में एक ऐसा पदार्थ रहता है जिसमें धातु की सी आभा है, पर जिसकी प्रतिक्रियायें अधातुओं की सी हैं। इसलिये उन्होंने इसका नाम "औरम पेराडौक्सम" या "मेटेलम प्रोब्लेमेटम" अर्थात् "रहस्यमयी धातु" रख छोड़ा था। सन् १७८२ में राइशनस्टाइन (Reichenstein) ने प्रयोगों से यह सिद्ध किया कि यह धातु एक नया तत्त्व है। सन् १७९८ में

क्लैपराथ (Klaproth) ने टेल्यूरियम खनिजों की परीक्षा की और इस नये तत्त्व का नाम टेल्यूरियम रक्खा (टेल्लस = पृथ्वी)। इस प्रकार सेलेनियम की खोज से लगभग २० वर्ष पहले ही टेल्यूरियम तत्त्व की खोज हुई। सन् १८३२ में बर्ज़ीलियस ने इसके यौगिकों की विस्तृत विवेचना की। गन्धक और सेलीनियम से मिलता जुलता होने के कारण टेल्यूरियम को भी आवर्त्त संविभाग के उसी समूह में स्थान मिला।

खनिज—टेल्यूरियम के सूक्ष्मांश प्रकृति में बहुत विस्तृत हैं। यह तत्त्व गन्धक के साथ कहीं कहीं प्राकृतिक रूप में भी पाया जाता है। यह कुछ धातुओं से संयुक्त—टेल्यूराइड के रूप में—भी मिलता है—सिलवेनाइट, (sylvanite) (Au, Ag) Te_2 ; पेटजाइट, (petzite) $(Ag,Au)_2Te$, टेट्राडाइमाइट, (tetradymite) Bi_2 $(TeS)_3$, टेल्यूरिक ओकर (ochre) या टेल्यूराइट (tellurite) TeO_2 है। गन्धक और सेलीनियम की अपेक्षा टेल्यूरियम बहुत कम पाया जाता है।

तत्त्व की प्राप्ति—(१) यह तत्त्व लगभग उन्हीं स्थानों से प्राप्त किया जाता है, जिनसे सेलीनियम। सीसा धातु के विद्युत शोधनालय के ऐनोड-पंक में टेल्यूरियम अधिक होता है, पर ताँबे के शोधनालय के ऐनोड-पंक में सेलीनियम अधिक होता है। धूम मार्ग के रज (flue dust) से भी यह प्राप्त किया जा सकता है। रज को सोडियम कार्बोनेट और सोडियम परौक्साइड के साथ गला कर पानी में घोलते हैं। फिर उबलते विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड डालते हैं। सेलीनियम तो H_2SeO_3 के रूप में विलयन में रहता है, पर टेल्यूरियम ऑक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है—

$$Na_2CO_3 + Te + 2O = Na_2TeO_3 + CO_2$$

$$Na_2TeO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + TeO_2 \downarrow + H_2O$$

ऐसिड धीरे धीरे छोड़ना चाहिये, नहीं तो झाग बहुत उठता है। यदि ऐसिड बहुत छोड़ दिया जायगा तो टेल्यूरियम ऑक्साइड फिर घुल जायगा।

टेल्यूरियम ऑक्साइड को शुष्क करके कोयले के साथ गरम करें तो टेल्यूरियम तत्त्व प्राप्त होगा—

$$TeO_2 + 2C = Te + 2CO$$

अथवा, टेल्यूरियम ऑक्साइड को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर फिर इसे थोड़ा सा हलका करते हैं, और फिर विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड गैसें प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर इसका अपचयन हो जाता है, और टेल्यूरियम तत्त्व का अवक्षेप आता है—

$$TeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = Te + 2H_2SO_4$$

(२) टेट्राडाइमाइट या $Bi_2(TeS)_3$ को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर सोडियम टेल्यूराइड बनता है—

$$Bi_2(TeS)_3 + 3Na_2CO_3 + 3O_2 = Bi_2O_3 + 3CO_2 + 3Na_2Te + 3SO_2$$

टेल्यूराइड को पानी में घोल लेते हैं, और विलयन में हवा प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर धूसर रंग की टेल्यूरियम धातु अवक्षिप्त हो जाती है—

$$2Na_2Te + O_2 + 2H_2O = 4NaOH + 2Te$$

टेल्यूरियम के गुण—टेल्यूरियम के अनेक रूपान्तरों की चर्चा साहित्य में मिलती है, पर इनका अस्तित्व संदिग्ध है। टेल्यूरस ऐसिड को गन्धक द्विऑक्साइड, हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट, या इसी प्रकार के किसी अपचायक रस से अपचित करने जो टेल्यूरियम मिलता है, उसे बहुधा **अमणिभ** रूपान्तर समझा जाता है, पर संभवतः यह केवल रवेदार रूपान्तर का ही महीन चूर्ण है। अच्छी तरह पिसे चूर्ण का घनत्व ६.०१५ है। गरम करने पर यह रवेदार हो जाता है, और ताप निकलता है। यह मणिभ टेल्यूरियम चाँदी के समान श्वेत होता है। इसमें धातुओं की स्पष्ट आभा होती है, पर यह भंजनशील होता है। ताप और बिजली का भी बुरा चालक है।

टेल्यूरियम का घनत्व ६·२३ से ६·३१ तक होता है। अमणिभ टेल्यूरियम का घनत्व ५·८५ है। यह ४५३° पर पिघलता है और १४००° के निकट उबलता है। टेल्यूरियम का अणुभार Te_2 के अनुसार है। टेल्यूरियम के रॉम्भोफलकीय रवे पानी, और कार्बन द्विसलफाइड में अविलेय हैं, पर नाइट्रिक ऐसिड, सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और अम्लराज में यह विलेय है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में नहीं घुलता, पर गरम कास्टिक सोडा में यह विलेय है। क्षार में घुलने पर टेल्यूराइड और टेल्यूराइट बनते हैं।

टेल्यूरियम हवा में गरम करने पर नीली या हरी ज्वाला से जलता है और टेल्यूरियम ऑक्साइड, TeO_2, बनता है। तुरंत का बना अवक्षिप्त टेल्यूरियम पानी के साथ ५०° पर निम्न प्रतिक्रिया देता है—

$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2$$

मणिभीय टेल्यूरियम के साथ यही प्रतिक्रिया १००° पर होती है।

ऑक्साइड—टेल्यूरियम के तीन ऑक्साइड TeO, TeO_2 और TeO_3 होते हैं। इसमें पहला तो भास्मिक है और शेष दो आम्ल हैं।

टेल्यूरियम सलफौक्साइड को शून्य में २३०° पर गरम करने से टेल्यूरियम एकौक्साइड, TeO, बनता है—

$$TeSO_3 = TeO + SO_2$$

यह अमणिभ और भूरे रंग का है।

टेल्यूरियम हवा में जलने पर द्विऑक्साइड, TeO_2, देता है, जो श्वेत और मणिभीय होता है। यह पानी में थोड़ा सा विलेय है, और क्षारों के साथ आसानी से गलाया जा सकता है, और टेल्यूराइट (tellurite) बनते हैं।

$$TeO_2 + 2NaOH = Na_2TeO_3 + H_2O$$

टेल्यूराइट के विलयन में अम्ल डालने पर टेल्यूरस ऐसिड, H_2TeO_3, बनता है—

$$Na_2TeO_3 + 2HCl = H_2TeO_3 + 2NaCl$$

टेल्यूरियम और नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी टेल्यूरस ऐसिड बनता है—

$$Te + 4HNO_3 = H_2TeO_3 + H_2O + 4NO_2$$

प्रतिक्रिया में पहले तो टेल्यूरस नाइट्रेट बनता है जो उदविच्छेदित होकर फूला फूला बहुत सा अवक्षेप टेल्यूरस ऐसिड का देता है।

टेल्यूरस ऐसिड क्रोमिक ऐसिड के समान उपचायक रसों के योग से टेल्यूरिक ऐसिड, H_2TeO, देता है—

$$H_2Cr_2O_7 = H_2O + Cr_2O_3 + 3O$$
$$3H_2TeO_3 + 3O = 3H_2TeO_4$$

टेल्यूरिक ऐसिड वस्तुतः $H_2TeO_4 . 2H_2O$ अथवा H_6TeO_6 अर्थात् $Te(OH)_6$ है। यह इस रूप में सेलेनिक ऐसिड या सलफ्यूरिक ऐसिड से भिन्न है। यह बहुत क्षीण शक्ति का अम्ल है। नार्मल विलयन में इसका आयनीकरण स्थिरांक १.६×१०^{-४} है। टेल्यूरिक ऐसिड गन्धक द्विऑक्साइड, हाइड्रोजन सलफाइड, हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट आदि अपचायक रसों द्वारा अपचित हो जाता है।

टेल्यूरिक ऐसिड को सावधानी के साथ रक्ततप्त करें तो **टेल्यूरियम त्रिऑक्साइड,** TeO_3, बनता है। यह नारंगी रंग का मणिभीय पदार्थ है। पानी में बहुत कम घुलता है। इसे गरम करने पर द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन बनता है।

टेल्यूरिक ऐसिड के लवणों को टेल्यूरेट कहते हैं। ये टेल्यूरियम या इसके द्विऑक्साइड को सेडियम कार्बोनेट-सोडियम नाइट्रेट मिश्रण के साथ गला कर बनाये जाते हैं।

$$Te_2 + K_2CO_3 + 2KNO_3 = 2K_2TeO_4 + N_2 + CO$$

टेल्यूराइट के क्षारीय विलयन में क्लोरीन प्रवाहित करके भी ये बनाये जा सकते हैं।

$$Na_2TeO_3 + 2NaOH + Cl_2 = Na_2TeO_4 + 2NaCl + H_2O$$

क्षार धातुओं के अधिकांश टेल्यूरेट विलेय हैं और अन्य धातुओं के अविलेय।

हाइड्रोजन टेल्यूराइड, H_2Te—टेल्यूरियम और हाइड्रोजन के सीधे योग से बनता है। मेगनीशियम टेल्यूराइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से भी बनता है—

$$MgTe + 2HCl = H_2Te + MgCl_2$$

सलफ्यूरिक ऐसिड का विद्युत् विच्छेदन टेल्यूरियम कैथोड के उपयोग के साथ किया जाय, तो भी हाइड्रोजन टेल्यूराइड बनेगा।

हाइड्रोजन टेल्यूराइड अत्यन्त दुर्गन्ध मय गैस है। परंतु शरीर के स्नायुओं पर इसका उतना बुरा प्रभाव नहीं पड़ता जितना कि हाइड्रोजन सेलेनाइड का। यह गैस धूप में विभक्त हो जाती है। यह जलने पर नीली ज्वाला देती है—

$$2H_2Te + 3O_2 = 2H_2O + 2TeO_2$$

यह गैस पानी में विलेय है, पर इसका विलयन हवा का शोषण करके विभक्त हो जाता है, और धातु अवक्षिप्त हो जाती है—

$$2H_2Te + O_2 = 2H_2O + Te$$

टेल्यूरियम और अन्य धातुओं को साथ गला कर **टेल्यूराइड** (tellu-

ride) बनते हैं। पिघले ऐल्यूमीनियम और टेल्यूरियम के योग से ऐल्यूमीनियम टेल्यूराइड, $Al_2 Te_3$, बनता है। टेल्यूरियम और पोटैसियम सायनाइड, को साथ साथ गला कर पोटैसियम टेल्यूराइड, $K_2 Te$, बनाते हैं। एथिल क्लोराइड और सोडियम टेल्यूराइड के योग से **द्विएथिल टेल्यूराइड**, $(C_2 H_5)_2 Te$, बनाते हैं जो ईथर और थायोईथर, $(C_2 H_5)_2 S$, के समान हैं—

$$2C_2 H_5 Cl + Na_2 Te = 2NaCl + (C_2 H_5)_2 Te$$

टेल्यूरियम फ्लोराइड, TeF_4 —यह टेल्यूरियम और फ्लोरीन अथवा टेल्यूरियम द्विऑक्साइड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$TeO_2 + 4HF = TeF_4 + 2H_2 O$$

–७८° पर फ्लोरीन और टेल्यूरियम के योग से एक षट्फ्लोराइड, TeF_6, भी बनता है।

टेल्यूरियम क्लोराइड, $TeCl_2$ और $TeCl_4$ —क्लोरीन और टेल्यूरियम के योग से दोनों ही क्लोराइड बनते हैं। द्विक्लोराइड का क्वथनांक ३२७° और चतुःक्लोराइड का ३८०° है। इस प्रकार आंशिक स्रवण द्वारा दोनों अलग किये जा सकते हैं। द्विक्लोराइड पानी के योग से निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$2TeCl_2 + 3H_2 O \rightarrow Te + H_2 TeO_3 + 4HCl$$

गन्धक एक-क्लोराइड, $S_2 Cl_2$, और टेल्यूरियम के योग से भी चतुःक्लोराइड बनता है—

$$2S_2 Cl_2 + Te = 4S + TeCl_4$$

चतुःक्लोराइड परम जलग्राही पदार्थ है, और ठंढे पानी द्वारा विभक्त हो जाता है। टेल्यूरियम का ऑक्सिक्लोराइड नहीं पाया जाता।

टेल्यूरियम ब्रोमाइड, $TeBr_2$ और $TeBr_4$ —टेल्यूरियम और ब्रोमीन के योग से दोनों बनते हैं।

टेल्यूरियम आयोडाइड, TeI_4 —टेल्यूरियम आयोडीन से सीधे संयुक्त नहीं होता पर टेल्यूरस ऐसिड हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के योग से चतुःआयोडाइड बनाता है—

$$H_2 TeO_3 + 4HI = TeI_4 + 3H_2 O$$

टेल्यूरियम सलफौक्साइड, $TeSO_3$ —टेल्यूरियम और गन्धक त्रिऑक्साइड के योग से यह बनता है—

$$Te + SO_3 = TeSO_3$$

टेल्यूरियम को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ हलका गरम करने पर भी यह बनता है—

$$Te + H_2SO_4 = TeSO_3 + H_2O$$

यह लाल अमणिभ पदार्थ है। २३०° तक गरम करने पर यह विभक्त हो जाता है—

$$TeSO_3 = TeO + SO_2$$

अन्य यौगिक—टारटेरिक ऐसिड और सायट्रिक ऐसिड में टेल्यूरियम ऑक्साइड घुलता है और ऐसिड लवण बनते हैं जैसे $Te(HC_4H_4O_6)_4$ और $Te(HC_4H_9O_7)_2$.

प्रश्न

१. प्रकृति में गन्धक किन रूपों में पाया जाता है? इन रूपों में से कौन से वस्तुतः असली बहुल रूप (allotropes) हैं?

२. बहुलरूपता या विविधरूपता किसे कहते हैं? गन्धक के उदाहरण से इसे समझाओ। (लखनऊ, १९३४)

३. गन्धक प्राप्त करने की फ्रैश विधि विस्तार से दो।

४. गन्धक के फ्लोराइड और विभिन्न क्लोराइड कैसे बनते हैं? इनके गुणों का उल्लेख करो।

५. सलफ्यूरस ऐसिड की रचना किस प्रकार की है? इसकी विवेचना करो।

६. सलफ्यूरिक ऐसिड व्यवसाय में सीस-वेश्म प्रतिक्रियाओं की विवेचना करो।

७. सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा होने वाली उपचायक प्रतिक्रियाओं के कुछ उदाहरण दो।

८. पोटैसियम परसलफेट और परसलफ्यूरिक ऐसिड कैसे बनाते हैं? परक्लोरिक ऐसिड और परसलफ्यूरिक ऐसिड की तुलना करो। (आगरा, १९३७)

९. पोटैसियम परसलफेट कैसे बनते हैं? इसके गुणों की तुलना पोटैसियम परक्लोरेट के गुणों से करो। (आगरा, १९३१)

१०. पर-एकसलफ्यूरिक ऐसिड और पर-द्विसलफ्यूरिक ऐसिड कैसे बनाये जाते हैं? दोनों के गुणों में क्या अन्तर है? इनके संगठन पर प्रकाश डालो।

११. सोडियम थायोसलफेट कैसे बनते हैं? इसका सूत्र तुम क्या समझते हो और क्यों? इसका उपयोग आयतनात्मक विश्लेषण में क्या है? कला और व्यापार में इसका क्या उपयोग है? (काशी, १९४०)

१२. सोडियम थायोसलफेट के बनाने की विधि और इसके गुण बताओ। क्या होता है, जब (१) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की, अथवा (२) आयोडीन विलयन की, अथवा (३) रजत क्लोराइड की इसके साथ प्रतिक्रिया होती है? (आगरा, १९३२)

१३. सेलीनियम धातु कैसे तैयार की जाती है, और इसके क्या उपयोग हैं?

१४. सेलीनियम और टेल्यूरियम किन बातों में गन्धक के समान हैं? सबके हाइड्राइडों की तुलना करो।

१५. सेलीनियम के हेलाइडों का वर्णन दो। सेलेनिक ऐसिड कैसे बनाते हैं?

अध्याय २१

षष्ठ-समूह के तत्त्व (३)

क्रोमिक, मॉलिबडीनम, टंग्सटन और यूरेनियम

षष्ठ समूह के धातु तत्त्व, क्रोमियम, मॉलिबडीनम, टंग्सटन और यूरेनियम अपनी उपयोगिता की दृष्टि से सब से बड़े महत्त्व के हैं। इन तत्त्वों के भौतिक गुण, और उनके परमाणुओं के ऋणाणु-उपक्रम पिछले अध्याय में दिये जा चुके हैं। ये चारों तत्त्व भौतिक और रासायनिक गुणों में बहुत समान हैं। ये समानतायें इस प्रकार हैं।

(१) जैसे जैसे परमाणुभार बढ़ता है, इस श्रेणी में घनत्व भी बढ़ता जाता है, यद्यपि टंग्सटन का घनत्व (१६·०) यूरोनियम के घनत्व (१८·७) से कुछ अधिक है।

(२) ये सब कठोर दृढ़ धातुयें हैं। इनके द्रवणांक बहुत ऊँचे हैं— टंग्सटन तो ३४००° पर गलता है, और क्वथनांक भी ऊँचे हैं। क्रोमियम का द्रवणांक (१६१५°) सबसे कम है।

(३) ये सब धातुयें अन्य धातुओं के साथ, विशेषतया इस्पात (स्टील) के साथ, मिल कर अच्छी मिश्र-धातुयें बनाती हैं, जैसे क्रोम-इस्पात, क्रोमनिकेल, मॉलिबडीनम-इस्पात, स्टेलाइट (इस्पात और मॉलिबडीनम), क्रोम-टंग्सटन, टंग्सटन इस्पात, आदि। इनमें से टंग्सटन और मॉलिबडीनम के तारों का उपयोग बिजली के लैम्पों में और बिजली के अन्य कामों में होता है क्योंकि इनके द्रवणांक अधिक ऊँचे हैं।

(४) इन चारों के ऑक्साइड विभिन्न संयोज्यताओं के पाये गये हैं जैसे—

CrO, Cr_2O_3 Mo_2O_3, MoO_2 WO_2, WO_3 UO_2, UO_3 और CrO_3 MoO_3

इन तीनों प्रकार के ऑक्साइडों में CrO_3, MoO_3, WO_3, UO_3 ये ६ संयोज्यता वाले विशेष उल्लेखनीय हैं योंकि ये क्रोमिक ऐसिड, मॉलिबडिक ऐसिड, टंग्सटिक ऐसिड और यूरेनिक ऐसिड के अनुद (anhydride) हैं।

(४) क्रोमिक ऐसिड आदि ऐसिडों में उपचायक गुण हैं, पर तत्त्व की परमाणु संख्या ज्यों ज्यों बढ़ती जाती है, ये उपचायक गुण कम होते जाते हैं। मॉलिब्डिक ऐसिड की उपचायकता बहुत कम, और टंग्सटिक ऐसिड की उससे भी कम और यूरेनिक ऐसिड में तो लगभग बिलकुल नहीं है। इन ऐसिडों के लवण क्रोमेट, मॉलिबडेट, टंग्सटेट और यूरेनेट कहलाते हैं। उपचायकता—$H_2CrO_4 > H_2MoO_4 > H_2WO_4 > H_2U_2O_7$

(५) ये चारों तत्त्व अपने ऑक्सिक्लोराइडों के लिये भी प्रसिद्ध हैं—

CrO_2Cl_2	MoO_2Cl_2	WO_2Cl	UO_2Cl
क्रोमिल	मॉलिबडेनिल	टंग्सटनिल	यूरेनिल

(६) क्रोमियम के लवण क्रोमस और क्रोमिक श्रेणियों के हैं। इनमें से क्रोमिक अधिक स्थायी हैं। मॉलिबडीनम के क्लोराइड, सलफेट, हाइड्रौक्साइड आदि पाये जाते हैं जिनकी संयोज्यता अधिकतर २ या ३ है। टंग्सटन के क्लोराइड २ से ६ तक सभी संयोज्यता के पाये जाते हैं, पर हैलाइडों को छोड़ कर अन्य लवण उल्लेखनीय नहीं हैं। इसके सलफाइड, फॉसफाइड और कार्बाइड अवश्य मिलते हैं। यूरेनियम के अधिकतर यूरेनिल लवण (UO_2 य$_2$) प्रसिद्ध हैं, जिनमें यूरेनिल मूल UO_2^{++} है।

नीचे की सारणी में इन तत्वों के हैलाइडों का उल्लेख किया गया है—

तत्त्व	फ्लोराइड	क्लोराइड	ब्रोमाइड	आयोडाइड
क्रोमियम	CrF, CrF	$CrCl_2$, $CrCl_3$	$CrBr_2$, $CrBr_3$	CrI_2, CrI_3
मॉलिबडीनम	MoF_6	$MoCl_3$, $MoCl_4$, $MoCl_5$	$MoBr_2$, $MoBr_3$ $MoBr_4$	MoI_2, MoI
टंग्सटन	WF_6	WCl_2, WCl_3, WCl_4 WCl	WBr_2, WBr_5, WBr_6	WI_2, WI_4
यूरेनियम	UF_4, UF_6	UCl_3, UCl_4, UCl_5	UBr_4	UI_4

(७) क्रोमियम लवणों, क्रोमेटों आदि की समता मैंगनीज़-लवणों या मैंगनेटों आदि से है जो आगे के समूह का तत्त्व है। इसी प्रकार की समता मॉलिबडीनम और मैसूरियम, अथवा टंग्सटन और रेनियम में होनी चाहिये। पर मैसूरियम और रेनियम दुष्प्राप्य तत्त्व हैं और उनका अध्ययन विस्तार से नहीं किया जा सकता।

क्रोमियम, मैंगनीज़ और लोहे के लवणों में भी समानता है—तीनों धातुओं के द्रवणांक और क्वथनांक बहुत ऊँचे हैं। तीनों के लवण–अस और–इक श्रेणियों के होते हैं। तीनों के लवण रंगदार होते हैं। क्रोमिक लवण क्रोमस की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं, फेरिक और फेरस लवण दोनों स्थायी हैं पर फेरिक अधिक स्थायी हैं, परन्तु मैंगनस लवण मैंगनिक लवणों की अपेक्षा अधिक स्थायी है। मैंगनीज़, लोहे और क्रोमियम के लवण द्विगुण लवण भी बनाते हैं (फिटकरियाँ भी)। क्रोमियम और मैंगनीज़ तो अनुचुम्बकीय हैं, और लोहा अयस्चुम्बकीय (ferromagnetic) है। इन तीनों के लवण अनुचुम्बकीय हैं।

यद्यपि क्रोमेट, द्विक्रोमेट, मैंगनेट, परमैंगनेट, आदि उपचायक लवण क्रोमियम और मैंगनीज़ के बनते हैं, तथापि लोहे के फेराइट और फेरेट इतने स्थायी और उपयोगी नहीं हैं।

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के संपर्क से लोहा और क्रोमियम दोनों निष्चेष्ट (passive) हो जाते हैं।

क्रोमियम, Cr

[Chromium]

भारतवर्ष में बिलोचिस्तान, मैसूर और सिंहभूमि (बिहार-उड़ीसा) सलेम (मद्रास) और अंडमन में क्रोमाइट (chromite) अयस्क पाये जाते हैं। मैसूर के अयस्क में ३५–४० प्रतिशत तक क्रोमियम ऑक्साइड, Fe_2O_3, होता है।

क्रोमियम का मुख्य अयस्क क्रोमाइट (chromite), $FeCr_2O_4$, (अथवा $FeO.\ Cr_2O_3$) है। एक सीस क्रोमेट क्रोकोइसाइट (crocoisite) $PbCrO_4$, भी पाया जाता है। क्रोमिटाइट, (chromitite), $(Fe, Al)_2O_3.\ 2Cr_2O_3$ में लोहे और क्रोमियम के अतिरिक्त ऐल्यूमीनियम भी है।

धातुकर्म—यदि क्रोमाइट अयस्क को कार्बन, चूना और फ्लोरस्पार के साथ बिजली की भट्टी में तपाया जाय तो लोहे और क्रोमियम का मिश्र-धातु तैयार होता है—

$$FeCr_2O_4 + 4C = Fe.\ 2Cr + 4CO$$

पर यदि शुद्ध क्रोमियम प्राप्त करना हो, तो क्रोमाइट अयस्क से शुद्ध क्रोमियम ऑक्साइड (जिसमें ज़रा सा भी लोहे का ऑक्साइड न हो) प्राप्त करना चाहिये।

समुच्चय के आधार पर। पर इस ग्रंथ से पूर्व भी अनेक ग्रंथ थे, जिनमें लगभग इसी प्रकार के अनुभव दिए गए हैं। इस सम्बन्ध में नागार्जुन का 'रसरत्नाकर' नामक ग्रंथ भी बड़े महत्त्व का है। यह महायान सम्प्रदाय का एक तंत्रग्रंथ है। इस ग्रंथ में शालिवाहन, नागार्जुन, रत्नघोष और मांडव्य के बीच का संवाद दिया है और संवाद द्वारा रासायनिक विषय स्पष्ट किए गए हैं। महाराज नैपाल के पुस्तकालय में छठी शताब्दी की नकल की हुई एक तंत्र पुस्तक 'कुब्जिकामत' है। यह भी उस सम्प्रदाय का एक तंत्र-ग्रंथ है जो महायान का समकालीन है।

तंत्र-मंत्र के काल में रसायन-विद्या का विशेष प्रचार हुआ। इस विद्या में निपुण व्यक्तियों को मंत्रवज्राचार्य्य कहा जाता है। यह युग प्रसंग और धर्मकीर्ति के समय के मध्य में चला। छठी शताब्दी से १२वीं शताब्दी तक तंत्र-सिद्धान्तों का विशेष प्रचार रहा। उदण्डपुर और विक्रमशिला के मठों के विध्वंस के बाद बौद्धों का इस देश में पतन हुआ, बौद्ध छिन्न-भिन्न हो गए। उनके तंत्र-ग्रंथ कालान्तर में हिन्दू-तंत्र-ग्रंथों में समाविष्ट भी कर लिए गए। मौलिक बौद्ध ग्रंथों के संवाद तारा, प्रज्ञापारमिता और बुद्ध के बीच में थे, और बाद के ग्रंथों में ये ही संवाद शिव और पार्वती के मुख से कहलाए जाने लगे।

माधव का रसार्णव पारद के सम्बन्ध में एक मुख्य ग्रंथ है। यह ग्रंथ १२वीं शताब्दी का है। माधव का एक ग्रंथ "रस-हृदय" भी है। रसरत्न-समुच्चय, जिसके उद्धरण हमने ऊपर दिए हैं, १३वीं या १४वीं शताब्दी की रचना है। इस पुस्तक में सोमदेव नामक ग्रंथकार का उल्लेख आता है। इसकी एक पुस्तक रसेन्द्रचूड़ामणि भी है। यह ग्रंथ रसरत्नसमुच्चय से बहुत मिलता-जुलता है। यह रचना १२-१३वीं शताब्दी की है। इस ग्रंथ में यह उल्लेख है कि नन्दिन् नामक कलाकार ने ऊर्ध्वपातन यंत्र (sublimation apparatus) और कोष्ठिकायंत्र (चित्र १) का निर्माण किया।

रसरत्नसमुच्चय ग्रंथ में २७ रसायनज्ञों का उल्लेख आता है।

आगम, चन्द्रसेन, लंकेश, विशारद, कपाली, मत्त, मांडव्य, भास्कर, शूरसेनक, रत्नकोष, शंभु, सात्विक, नरवाहन, इन्द्रद, गोमुख, कम्बलि, व्याडि, नागार्जुन, सुरानन्द, नागबोधि, यशोधन, खंड, कापालिक, ब्रह्मा,

इस काम के लिये क्रोमाइट अयस्क को चूने और क्षार के साथ वायु-मंडल के ऑक्सीजन की विद्यमानता में गलाते हैं। ऐसा करने से कैलसियम क्रोमेट बनता है—

$$2FeO.\ Cr_2O_3 + 4CaO + 7O = Fe_2O_3 + 4CaCrO_4$$

कैलसियम क्रोमेट को सोडियम कार्बोनेट के संसर्ग में लाने पर यह सोडियम क्रोमेट में परिणत हो जाता है, और कैलसियम कार्बोनेट का अवक्षेप आ जाता है—

$$CaCrO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2CrO_4$$

सोडियम क्रोमेट के आम्ल विलयन में अब हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करते हैं जिससे यह क्रोमियम लवण में परिणत हो जाता है—

$$2Na_2CrO_4 + 10HCl + 3H_2S = 4NaCl + 2CrCl_3 + 8H_2O + 3S \downarrow$$

छान कर गन्धक का अवक्षेप अलग कर देते हैं। विलयन में यदि अब क्षार का विलयन डाला जाय तो क्रोमियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आवेगा—

$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

क्रोमियम हाइड्रौक्साइड को तापाने पर शुद्ध क्रोमियम ऑक्साइड रह जायगा—

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$

इस प्रकार क्रोमाइट अयस्क से शुद्ध क्रोमियम ऑक्साइड मिल गया। इससे क्रोमियम धातु बनाने की दो विधियाँ हैं—(१) डेविल (Deville) विधि—इसमें ऑक्साइड को चूने की मूषा में शक्कर के कोयले के साथ गरम करते हैं। अपचयन निम्न प्रकार होता है—

$$Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$$

(२) गोल्डश्मिट (Goldschmidt) की तापन विधि (Thermite)-

चित्र १२४—तापन विधि

इसे ऐल्यूमिनो-थर्मिक विधि भी कहते हैं। इसमें क्रोमियम ऑक्साइड और ऐल्यूमीनियम धातु के चूर्ण का मिश्रण लेते हैं। आग्नेय मिट्टी की बड़ी मूषा में इस मिश्रण को रखते हैं और चारों ओर से बालू रक्खी जाती है। मेगनीशियम चूर्ण और बेरियम परौक्साइड के बने हुये कारतूस द्वारा मिश्रण में आग लगाई जाती है। प्रतिक्रिया में इतनी गरमी पैदा होती है कि ऐल्यूमिना और क्रोमियम धातु दोनों गल जाते हैं। निचली तह क्रोमियम धातु की होती है—

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3 + \text{ ११२ किलोकेलॉरी}$$

क्रोमियम प्लेटिंग में विद्युत्‌विच्छेदन विधि से भी क्रोमियम धातु बनायी जाती है। इसमें विलयन २५० ग्राम प्रति लीटर क्रोमियम त्रिऑक्साइड और ३–५ ग्राम प्रति लीटर क्रोमियम सलफेट का लेते हैं। विलयन तापक्रम ४०° रक्खा जाता है। ऐनोड लेड (सीसे) का होता है, और कैथोड उस धातु का जिस पर क्रोमियम चढ़ाना हो। विद्युत्-धारा प्रतिवर्ग डेसीमीटर कैथोड के हिसाब से ११ ऐम्पीयर घनत्व की लेते हैं।

अति शुद्ध क्रोमियम क्रोमिक क्लोराइड विलयन के विद्युत्-विच्छेदन से मिलता है। कैथोड पारे का लेते हैं। जो क्रोमियम संरस बनता है उसे यदि शून्य में स्रवित करें तो शुद्ध क्रोमियम रह जाता है।

धातु के गुण—इसके भौतिक गुणों का उल्लेख पहले किया जा चुका है। यह नील श्वेत धातु है। शुद्ध क्रोमियम काँच से भी अधिक कठोर है। यदि क्रोमियम में कार्बन मिला हो तो कठोरता हीरे की कठोरता के कुछ निकट पहुँच जाती है। वायु में गरम करने पर इसकी ऊपर तह में ही थोड़ा सा उपचयन होता है।

क्रोमियम पर हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का धीरे धीरे प्रभाव पड़ता है—

$$2Cr + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$$

हलके नाइट्रिक ऐसिड में क्रोमियम घुल जाता है।

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से क्रोमियम सलफेट और गन्धक द्विऑक्साइड बनता है—

$$2Cr + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H$$

$$H_2SO_4 + 2H = 2H_2O + SO_2 \quad \times 3$$

$$2Cr + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3SO_2$$

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के प्रभाव से धातु निश्चेष्ट (passive) हो जाती है। संभवतः इसके पृष्ठ पर अदृष्ट ऑक्साइड की हलकी सी तह जम जाती है।

इस प्रकार निश्चेष्ट बने क्रोमियम को हलके नाइट्रिक ऐसिड में रक्खा जाय तो यह नहीं घुलता। क्रोमियम को क्रोमिक ऐसिड में थोड़ी देर रक्खा जाय, तो भी यह निश्चेष्ट हो जाता है।

इस निश्चेष्टता को दूर करने की विधि यह है कि हलके सल्फ्यूरिक ऐसिड के विलयन में निश्चेष्ट क्रोमियम को रक्खो और जस्ता (ज़िंक) से इसे विलयन के भीतर छुआओ। गैलवनिक प्रतिक्रिया द्वारा निश्चेष्टता दूर हो जायगी (नवजात हाइड्रोजन ऑक्साइड की अदृष्ट तह को अपचित कर देगा)।

फेरोक्रोम (Ferrochrome)—इसके बनाने की विधि पहले दी जा चुकी है अर्थात् क्रोमाइट अयस्क को चूने और कोयले के साथ गरम करके यह बनाया जाता है। यह लोहे और क्रोमियम का मिश्रधातु है। इसमें ७०–८० प्रतिशत तक क्रोमियम होता है।

यदि क्रोम-स्टील बनाना हो तो गले हुये इस्पात में फेरोक्रोम की उचित मात्रा डालनी चाहिये। यदि इसमें २–४ प्रतिशत कार्बन भी हो तो बहुत ही कठोर इस्पात मिलेगा जिसका उपयोग इंजीनियरिंग के काम में होता है। **निष्कलंक इस्पात में** (stainless steel), जिस पर ऐसिड का असर नहीं होता, ८४ प्रतिशत लोहा, १३ प्रतिशत क्रोमियम और १ प्रतिशत निकेल होता है। इस पर जंग भी नहीं लगता।

क्रोम-निकेल मिश्रधातु के द्रवणांक बहुत ऊँचे होते हैं, और इनका उपचयन भी नहीं होता, अतः इनके तारों का उपयोग बिजली की भट्टियों के बनाने में होता है।

क्रोमियम संरस (एमलगम) को गरम करने पर ज्वलनशील क्रोमियम (आतिशबाज़ी के योग्य) प्राप्त होता है। यह गरम करने पर नाइट्रोजन से संयुक्त हो जाता है और क्रोमियम नाइट्राइड, CrN, बनता है।

क्रोमियम के ऑक्साइड—क्रोमियम के चार ऑक्साइड मिलते हैं (१) क्रोमस ऑक्साइड, CrO, (२) क्रोमियम सेस्क्वि ऑक्साइड, Cr_2O_3, (३) क्रोमियम द्विऑक्साइड, CrO_2; और (४) क्रोमिक एनहाइड्राइड (अनुद), CrO_3

क्रोमस ऑक्साइड, CrO—क्रोमियम संरस पर हलके नाइट्रिक ऐसिड के उपचायक प्रभाव द्वारा यह बनाया जाता है। क्रोमियम संरस को हवा में खुला रख छोड़ने पर भी यह बनता है। यह काला चूर्ण है।

यह उल्लेखनीय बात है कि क्रोमस लवणों और क्षार के योग जो **क्रोमस हाइड्रॉक्साइड**, $Cr(OH)_2$, बनता है, उसे गरम करके क्रोमस ऑक्साइड नहीं बना सकते। यह गरम करने पर क्रोमिक ऑक्साइड, Cr_2O_3, हाइड्रोजन और पानी देता है—

$$2Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2O + H_2$$

क्रोमिक ऑक्साइड या क्रोमियम एकार्ध (सेस्कि) ऑक्साइड, Cr_2O_3—क्रोमिक लवणों और अमोनियम हाइड्रौक्साइड या अन्य क्षारीय विलयनों के योग से **क्रोमिक हाइड्रौक्साइड**, $Cr(OH)_3$, का हरा, या पीत-नील अवक्षेप आता है। इसे तपाने पर क्रोमिक ऑक्साइड रह जाता है जो परम-स्थायी पदार्थ है।

$$CrCl_3 + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 + 3NH_4Cl$$
$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$

अमोनियम द्विक्रोमेट के मणिभों को गरम करने पर भी क्रोमिक ऑक्साइड मिलता है, नाइट्रोजन और पानी निकल जाते हैं—

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट को गन्धक या किसी अपचायक पदार्थ के साथ गरम किया जाय तो भी क्रोमिक ऑक्साइड मिलेगा—

$$K_2Cr_2O_7 + S = K_2SO_4 + Cr_2O_3$$

मरक्यूरस क्रोमेट को धीरे धीरे गरम करने पर सुन्दर हरा ऑक्साइड मिलता है—

$$4Hg_2CrO_4 = 8Hg + 2Cr_2O_3 + 5O_2$$

क्रोमिक ऑक्साइड दो प्रकार का होता है। क्रोमिक हाइड्रौक्साइड या अमोनियम द्विक्रोमेट को धीरे धीरे गरम करने से जो ऑक्साइड मिलता है वह **अमणिभ**, और अम्लों में अविलेय है, पर यह प्रबल उत्प्रेरक है (जैसे अमोनिया के उपचयन में)।

यदि अमणिभ ऑक्साइड को जोरों से अकेले गरम किया जाय अथवा कैलसियम कार्बोनेट और बोरन त्रिऑक्साइड के साथ गलाया जाय तो जो ऑक्साइड मिलता है वह **मणिभ**, अम्लों में अविलेय और निष्क्रिय है। पोटैसियम द्विक्रोमेट और सामान्य नमक को मिला कर तपाने पर भी मणिभ ऑक्साइड मिलता है।

क्रोमिक ऑक्साइड का द्रवणांक १६६०° है। इस कारण भट्टियों में इसका अस्तर बहुधा किया जाता है। आग का इस पर असर नहीं होता। रंगीन काँच और पोर्सलेन के व्यवसाय में भी इसका उपयोग है। तेल के साथ मिला कर पेंट में भी काम आता है।

यदि क्रोमिक ऑक्साइड को विलयन में लाना हो तो इसे पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट के साथ गलाना चाहिये।

सोडियम, कार्बोनेट और सोडियम नाइट्रेट के मिश्रण के साथ गलाने पर यह सोडियम क्रोमेट देता है।

$$Cr_2O_3 + 2Na_2O + 3O = 2Na_2CrO_4$$

क्रोमिक हाइड्रौक्साइड, $Cr(OH)_3$—क्रोमिक लवण को कास्टिक सोडा या अमोनिया के साथ अवक्षिप्त करने पर क्रोमिक हाइड्रौक्साइड बनता है—

$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

हरे क्रोमिक लवण तो हरा हाइड्रौक्साइड देते हैं, पर बैंजनी क्रोमिक लवण धूसर-नील रंग का हाइड्रौक्साइड देते हैं। यह अवक्षेप जल-युक्त होता है, और जल के अणुओं की संख्या अनिश्चित है।

यदि बैंजनी क्रोमिक लवण को अमोनिया विलयन के साथ ठंढे तापक्रम पर अवक्षिप्त किया जाय तो पीत-नील रंग का अवक्षेप मिलता है। इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर सुखावें तो $Cr(OH)_3.2H_2O$ पदार्थ मिलता है।

इस पदार्थ को हाइड्रोजन के प्रवाह में २००° पर गरम करें तो $CrO(OH)$ मिलेगा, और रक्ततप्त करने पर यह दमकता हुआ अविलेय Cr_2O_3 देगा।

क्रोमिक हाइड्रौक्साइड का ताज़ा नीला अवक्षेप कॉस्टिक क्षारों में घुल कर हरा सा विलयन देता है जो ऋणात्मक श्लैष या कोलायडीय विलयन है। यह पार्चमेंट पत्र के आर पार नहीं निकल पाता। कुछ लोग भूल से इसे विलेय क्रोमाइट, $Na_2Cr_2O_4$ या $Na[Cr(OH)_4]$ समझते हैं।

क्रोमियम ऑक्साइड को कॉस्टिक सोडा के साथ गलाया जाय तब भी संभवतः क्रोमाइट $Na_2O.Cr_2O_3$, बनता है—

$$Cr_2O_3 + 2NaOH = Na_2Cr_2O_4 + H_2O$$

प्रकृति में जो क्रोमाइट मिलता है वह फेरस क्रोमाइट, $FeCr_2O_4$, है। क्रोमाइट को क्षार और सोडियम नाइट्रेट या क्लोरेट के साथ गरम करें तो सोडियम क्रोमेट बनता है—

$$2Na_2Cr_2O_4 + 4NaOH + 3O_2 = 4Na_2CrO_4 + 2H_2O$$

क्रोमिक हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को कॉस्टिक सोडा और ब्रोमीन जल के साथ उबाला जाय, तब भी यही प्रतिक्रिया होती है—

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$$

इसे इस प्रकार समझ सकते हैं—

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$
$$Br_2 + 2NaOH = 2NaBr + O + H_2O \quad \times 3$$
$$Cr_2O_3 + 4NaOH + 3O = 2Na_2CrO_4 + 2H_2O$$

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8HO$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग क्रोमियम के परीक्षण में किया जाता है।

सोडियम परौक्साइड और क्रोमिक हाइड्रौक्साइड से भी यही प्रतिक्रिया की जा सकती है—

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$
$$Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + O \quad \times 3$$
$$Cr_2O_3 + 4NaOH + 3O = 2Na_2CrO_4 + 2H_2O$$

$$2Cr(OH)_3 + 3Na_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 2H_2O$$

क्रोमियम द्विऑक्साइड, CrO_2 (या Cr_3O_6)— इसे क्रोमिक क्रोमेट $Cr_2O_3 . CrO_3$ भी समझना चाहिये। ऐसे कार्बनिक यौगिक बनाये गये हैं जिनमें क्रोमियम की संयोज्यता ४ है, अतः यह संभव है कि यह CrO_2 ही हो। क्रोमियम सेस्क्विऑक्साइड को हवा में गरम करने पर यह बनता है—

$$2Cr_2O_3 + O_2 \rightleftharpoons 4CrO_2$$

क्रोमिक ऐसिड और क्रोमियम हाइड्रौक्साइड के योग से भी यह बनता है। यह काला चूर्ण है। रक्तताप पर विभक्त होकर यह ऑक्सीजन और क्रोमिक ऑक्साइड देता है—

$$4CrO_2 = 2Cr_2O_3 + O_2$$

क्षारों के प्रभाव से यह क्रोमिक ऑक्साइड और क्रोमेट में आसानी से परिणत हो जाता है।

क्रोमियम त्रिऑक्साइड, क्रोमिक ऐसिड या क्रोमिक एनहाइड्राइड (अनुद), CrO_3—पोटैसियम द्विक्रोमेट के विलयन में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड डालने पर लाल विलयन मिलता है जो क्रोमिक अनुद, CrO_3, का है। इसे भूल से क्रोमिक ऐसिड भी कहते हैं, जिसका वास्तविक सूत्र H_2CrO_4 होना चाहिये।

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट का संतृप्त विलयन बनाओ, और इसमें ठंढा सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड डालो, विलयन को अच्छी तरह टारते जाओ। विलयन के ठंढे किये जाने पर गहरे लाल रंग के मणिभ पृथक् होंगे। ऊपर से द्रव निथार दो और रन्ध्रमय प्लेट पर दबा कर मणिभों का पानी दूर कर दो। इन मणिभों को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड (घनत्व १·४६) से धोया जा सकता है। इस शक्ति के ऐसिड में ये मणिभ अविलेय हैं। इन्हें रेणु-उष्मक पर धीरे-धीरे गरम करके सुखाया जा सकता है।

क्रोमियम त्रिऑक्साइड के गहरे लाल रंग के मणिभ होते हैं। ये १९३° पर पिघलते हैं। मणिभ पानी में घुल कर जो विलयन देते हैं उसमें क्रोमिक ऐसिड नहीं, बल्कि **द्विक्रोमिक ऐसिड**, $H_2Cr_2O_7$, होता है। इस धारणा की पुष्टि विलयन के हिमांक अवनमन और विद्युत् चालकता से होती है। शुद्ध द्विक्रोमिक ऐसिड विलयन से पृथक् नहीं किया जा सकता। कहा जाता है कि क्रोमियम त्रिऑक्साइड के मणिभों को थोड़े से पानी के साथ गरमाने पर क्रोमिक ऐसिड, H_2CrO_4, मिलता है, पर इसका अस्तित्व संदिग्ध है। यदि यह ऐसिड बनता भी हो, तथापि यह बड़ा अस्थायी है।

द्रवणांक के आगे और गरम करने पर क्रोमियम त्रिऑक्साइड में से ऑक्सीजन निकल जाता है और भूरा क्रोमिक क्रोमेट रह जाता है—

$$6CrO_3 = 2Cr_2O_3 \cdot CrO_3 + 3O_2$$

और आगे गरम करने पर क्रोमियम सेस्क्वि-ऑक्साइड मिलता है—

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

क्रोमियम त्रिऑक्साइड पानी में घुल कर अनेक आयनें देता है—

क्रोमेट आयन, CrO_4^{--}

द्विक्रोमेट आयन, $Cr_2O_7^{--}$

त्रिक्रोमेट आयन, $Cr_3O_{10}^{--}$

चतुःक्रोमेट आयन, $Cr_4O_{13}^{--}$

$$CrO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + CrO_4^{--}$$
$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{--} + H_2O$$
$$CrO_4^{--} + Cr_2O_7^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_3O_{10}^{--} + H_2O$$
$$CrO_4^{--} + Cr_3O_{10}^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_4O_{13}^{--} + H_2O$$

क्रोमिक ऐसिड या त्रिऑक्साइड प्रबल उपचायक पदार्थ है। यदि इसके ऊपर एलकोहल डाला जाय तो यह जल उठता है। इसका विलयन शक्कर, ऑक्ज़ेलिक ऐसिड, काग़ज़ आदि द्वारा अपचित हो जाता है। यह गन्धक द्विऑक्साइड को त्रिऑक्साइड में, स्टेनस क्लोराइड को स्टेनिक क्लोराइड में, आर्सीनियस ऑक्साइड को आर्सेनिक ऑक्साइड में, फेरस लवणों को फेरिक लवणों में परिणत कर देता है। इन प्रतिक्रियाओं की आधार प्रतिक्रिया यह है—

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$$

बहुधा ये प्रतिक्रियायें पोटैसियम द्विक्रोमेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ की जाती हैं। इनका उल्लेख पोटैसियम द्विक्रोमेट के साथ किया जावेगा। कार्बनिक रसायन में क्रोमिक त्रिऑक्साइड और हैम ऐसीटिक ऐसिड का विलयन बहुधा उपचयन के काम में आता है।

पोटैसियम क्रोमेट, K_2CrO_4—जैसा कि पहले कहा जा चुका है, क्रोमाइट अयस्क को चूने के साथ (या चूने के पत्थर के साथ) हवा में गरम किया जाय तो पोटैसियम क्रोमेट बनता है—

$$4CaCO_3 + 2Cr_2O_3 + 3O_2 = 4CaCrO_4 + 4CO_2 \uparrow$$

अयस्क का लोहा फेरिक ऑक्साइड के रूप में बच रहता है। कैलसियम क्रोमेट के विलयन में पोटैसियम कार्बोनेट मिलाने पर पोटैसियम क्रोमेट बनता है और कैलसियम कार्बोनेट का अवक्षेप पृथक् हो जाता है—

$$CaCrO_4 + K_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + K_2CrO_4$$

मिश्रण को छानने पर पोटैसियम क्रोमेट, K_2CrO_4, का पीला विलयन मिलता है। इसे सुखाने पर क्रोमेट के मणिभ मिलते हैं।

पोटैसियम क्रोमेट के मणिभ नीबू के रंग के समान पीले होते हैं। १०० ग्राम पानी में १५° पर ये ६२ ग्राम और १००° पर ७६ ग्राम विलेय हैं। ये विषैले होते हैं। गरम करने पर ये विभक्त नहीं होते। क्षारीय या शिथिल अपचायक पदार्थों द्वारा पोटैसियम क्रोमेट का विलयन अपचित हो जाता है।

$$2K_2CrO_4 = 2K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

पोटैसियम क्रोमेट के पीले विलयन में अम्ल डाला जाय तो रंग लाल हो जाता है क्योंकि द्विक्रोमेट आयन, $Cr_2O_7^{--}$, बन जाती है—

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

या

$$2CrO_4^{--} + 2H^{++} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{--} + H_2O$$

इसी प्रकार द्विक्रोमेट के विलयन में क्षार का विलयन डाला जाय, तो पीला विलयन क्रोमेट का बनता है —

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$

या

$$Cr_2O_7^{--} + 2OH^- = 2CrO_4^{--} + H_2O$$

पोटैसियम क्रोमेट का विलयन अनेक लवणों के साथ क्रोमेटों का अवक्षेप देता है। बेरियम और सीस क्रोमेट पीले होते हैं, और ऐसीटिक ऐसिड में अविलेय हैं—

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 \downarrow + 2KCl$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 \downarrow + 2CH_3COOK$$

इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग सीस और बेरियम आयनों की पहिचान में किया जाता है।

रजत नाइट्रेट का विलयन पोटैसियम क्रोमेट के साथ ईंट के से लाल रंग का अवक्षेप देता है—

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 \downarrow + 2KNO_3$$

यह अवक्षेप ऐसिडों में, या अमोनिया में विलेय है। पोटैसियम क्लोराइड के विलयन में घुल जाता है, क्योंकि रजत क्रोमेट की अपेक्षा रजत क्लोराइड अधिक अविलेय है—

$$Ag_2CrO_4 + 2KCl = 2AgCl \downarrow + K_2CrO_4$$

भास्मिक बिसमथ क्रोमेट, $(BiO)_2Cr_2O_7$ नारंगी-पीले रंग का होता है। भास्मिक यशद क्रोमेट, $Zn_2(OH)_2CrO_4.H_2O$, पीले रंग का होता है।

पोटैसियम द्विक्रोमेट, $K_2 Cr_2O_7$—पोटैसियम क्रोमेट के संतृप्त विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड की गुणित मात्रा डालने पर पोटैसियम द्विक्रोमेट बनेगा। साथ में पोटैसियम सलफेट भी बनता है, पर द्विक्रोमेट की विलेयता सलफेट की अपेक्षा बहुत कम है अतः ठंढा करने पर इसके मणिभ पृथक् हो जावेंगे—

$$2K_2 CrO_4 + H_2 SO_4 = K_2 SO_4 + K_2 Cr_2 O_7 + H_2 O$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट के बड़े लाल मणिभ ४००° के निकट पिघलते हैं। पिघला कर यदि ठंढा किया जाय तो अब इस प्रकार का पदार्थ मिलता है जिसके मणिभ छोटे छोटे होते हैं, और जिन्हें आसानी से पीसा जा सकता है। पोटैसियम द्विक्रोमेट १०० ग्राम पानी में १५° पर १० ग्राम और १००° पर ९४ ग्राम विलेय है।

पोटैसियम द्विक्रोमेट बहुत ही अच्छा उपचायक पदार्थ है। इसकी प्रतिक्रियायें दो वर्ग की हैं—

१. ऐसिड के अभाव में प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार चलेंगी—

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O + 3 \text{ य} = 2KOH + 2Cr(OH)_3 + 3 \text{ य} O$$

२. ऐसिड की विद्यमानता में—

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 + 3 \text{ य} = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3 \text{ य} O$$

अथवा

$$Cr_2O_7^{--} + 8H^+ + 3 \text{ य} = 2Cr^{+++} + 4H_2O + 3 \text{ य} O$$

कुछ विशेष प्रतिक्रियायें हम नीचे देते हैं—

(क) फेरस सलफेट के विलयन को यह फेरिक सलफेट में परिणत करता है (अनुमापन में इस प्रतिक्रिया का उपयोग होता है)—

$$K_2 Cr_2 O_7 = K_2 O + Cr_2 O_3 + 3O$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad \times 3$$

$$K_2O + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

अथवा आयनों के रूप में

$$Cr_2O_7^{--} + 6Fe^{++} + 14H^+ = 6Fe^{+++} + 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

(ख) यह गन्धक द्विऑक्साइड को सलफ्यूरिक ऐसिड में परिणत करता है—

$$SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4 \qquad \times 3$$
$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

इस प्रकार गन्धक द्विऑक्साइड गैस की (सलफाइटों की) पहिचान की जाती है। पोटैसियम द्विक्रोमेट से भीगे कागज़ का रंग क्रोमिक लवण बनने के कारण नीला पड़ जाता है।

(ग) पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन मुक्त करता है--

$$2KI + 2H_2SO_4 + O = 2KHSO_4 + H_2O + I_2 \qquad \times 3$$
$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$
$$6KI + 11H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 = 8KHSO_4 + 7H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2$$

(घ) यह एलकोहल के विलयन को ऐलडीहाइड में परिणत करता है—

$$C_2H_5OH + O = CH_3CHO + H_2O \qquad \times 3$$
$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$
$$3C_2H_5OH + K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 3CH_3CHO + 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

(५) पोटैसियम द्विक्रोमेट सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से (अथवा सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और किसी क्लोराइड के साथ) क्रोमिल क्लोराइड, CrO_2Cl_2, नामक पदार्थ की भूरी वाष्पें देता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 6H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 6KHSO_4 + 3H_2O$$

क्रोमिल क्लोराइड गहरे लाल रंग का द्रव है जिसका क्वथनांक ११६° है। पानी के योग से यह क्रोमिक ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट का उपयोग कच्चे चमड़े को पकाने में भी किया जाता है। खाल को पहले द्विक्रोमेट के आम्ल विलयन में रखते हैं और फिर

इसका अपचयन हाइपो के विलयन से करते हैं। खाल के छेदों में क्रोमिक ऑक्साइड भर जाता है जिससे खाल पक जाती है (**क्रोमटैनिंग**)।

अमोनियम द्विक्रोमेट, $(NH_4)_2Cr_2O_7$— पोटैसियम द्विक्रोमेट के संतृत विलयन में अमोनियम क्लोराइड डालने पर यह बनता है। जैसा कहा जा चुका है यह शीघ्र जलाया जा सकता है (दियासलाई की आग को ही यह पकड़ लेता है) और चमत्कारपूर्ण रूप से इसका विभाजन होता है—

$$(NH_4)_2 Cr_2 O_7 = N_2 + 4H_2 O + Cr_2 O_3$$

त्रिक्रोमेट और चतुःक्रोमेट—पोटैसियम द्विक्रोमेट या क्रोमिक ऐसिड में सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड की उचित मात्रा मिलाने पर इनके लाल रवे मिलते हैं।

त्रिक्रोमेट $= K_2 Cr_3O_{10} = K_2 O + 3CrO_3$

चतुःक्रोमेट $= K_2Cr_4O_{13} = K_2O + 4CrO_3$

क्लोरोक्रोमेट—यदि गरम सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में पोटैसियम द्विक्रोमेट का चूरा मिलाया जाय और फिर विलयन को ठंढा किया जाय तो पोटैसियम क्लोरोक्रोमेट के लाल मणिभ मिलते हैं—

$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2KCrO_3.Cl + H_2 O$$

पोटैसियम क्लोराइड के संतृत विलयन में क्रोमिल क्लोराइड मिलाने पर भी क्लोरोक्रोमेट बनता है—

$$CrO_2Cl_2 + KCl + H_2O = KCrO_3Cl + 2HCl$$

इसे क्रोमिक और पोटैसियम क्लोराइड का योगशील यौगिक ($CrO_3.KCl$) समझना चाहिये। इसे **पेलिगोट का लवण** (Peligot's salt) भी कहते हैं। इसके अणु की रचना संभवतः निम्न प्रकार है—

क्लोरोक्रोमेट क्लोरोक्रोमिक ऐसिड

अतः क्रोमिक ऐसिड, H_2CrO_4, क्रोमिल क्लोराइड, और क्लोरोक्रोमिक ऐसिड का सम्बंध निम्न प्रकार हुआ—

क्रोमिक ऐसिड क्लोरोक्रोमिक ऐसिड क्रोमिल क्लोराइड

परक्रोमिक ऐसिड (Perchromic acid)—यदि पोटैसियम क्रोमेट के विलयन में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड, और हाइड्रोजन परौक्साइड डाला जाय, तो गहरे रंग का विलयन मिलता है। इस विलयन को ईथर के साथ हिलावें, तो ईथर की तह में चटक नीला रंग मिलेगा। ईथर में घुले इस नीले पदार्थ को "नीला परक्रोमिक ऐसिड" कहते हैं। यह बहुत स्थायी नहीं है। साधारण तापक्रम पर यह ८–१० घंटे में ही विभक्त हो जाता है। यह पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन मुक्त करता है। कार्बनिक भस्मों के साथ जैसे ऐनिलिन, पिरिडिन, या अन्य एमिन अथवा एलकेलॉयड, यह नीले अथवा अन्य रंगों के लवण देता है जो विस्फोटक हैं।

यदि नीले परक्रोमिक ऐसिड का सूत्र $HCrO_5$ माना जाय तो इसके लवण CrO_4 (O य). H_2O_2, माने जायंगे। ये सब विभक्त होने पर ऑक्सीजन देते हैं। कुछ लोग नीले परक्रोमिक ऐसिड को H_3CrO_7 मानते हैं। इसकी रचना अनिश्चित है। संभवतः यह क्रोमियम परक्रोमेट ही है, न कि ऐसिड। यह विभक्त होकर क्रोमियम द्विक्रोमेट देता है (प्रकाश और राय के मतानुसार)।

क्षारीय क्रोमेटों के विलयन में हाइड्रोजन परौक्साइड डालने पर लाल लवण मिलते हैं जिनकी रचना संभवतः य$_3$ CrO_8 है। ये ऐसिडों का योग होने पर ऑक्सीजन मुक्त करते हैं और नीले लवण देते हैं।

यदि मेथिल ईथर में क्रोमिक ऐसिड, CrO_3, घोला जाय और विलयन को –३०° तक ठंढा करके इसमें ९७% हाइड्रोजन परौक्साइड मिलाया जाय, और फिर नीले ईथर विलयन को पृथक् करके –३०° पर शून्य में इसे सुखावें तो गहरे नीले रंग का पदार्थ मिलता है जो संभवतः शुद्ध "नीला परक्रोमिक ऐसिड" है। इसका सूत्र $H_3CrO_8 . 2H_2O$ है। इसे $(OH)_4 . Cr(O.OH)_3$ भी लिख सकते हैं। लाल लवण संभवतः इसके निर्जल ऐसिड, H_9CrO_8, के लवण हैं—

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!>\! Cr\,(O.OH)_3$$

क्रोमस लवण

[Chromous Salts]

इन लवणों में क्रोमियम की संयोज्यता दो हैं। क्रोमस लवण कम पाये जाते हैं। इनका रंग नील-बैंजनी होता है। ये सब प्रबल अपचायक हैं, और शीघ्र उपचित होकर क्रोमिक लवण बन जाते हैं।

$$2CrCl_2 + 2HCl + O = 2CrCl_3 + H_2O$$
$$2Cr^{++} + 2H^+ + O = 2Cr^{+++} + H_2O$$

क्रोमस लवण वायु के ऑक्सीजन से भी उपचित हो जाते हैं।

क्रोमस लवण या तो क्रोमियम धातु और अम्लों, के योग से बनते हैं (गरम करने पर)—जैसे

$$Cr + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2$$

अथवा क्रोमिक लवणों को हलके ऐसिड और जस्ते के प्रभाव से अपचित करके बनाये जाते हैं—

$$2CrCl_3 + Zn + 2HCl = 2CrCl_2 + ZnCl_2 + 2HCl$$

अथवा

$$Cr^{+++} + H = Cr^{++} + H^+$$

क्रोमस क्लोराइड, $CrCl_2 . 4H_2O$—पोटैसियम द्विक्रोमेट को जस्ता और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से प्रतिकृत करने पर विलयन का रंग पहले तो हरा पड़ता है क्योंकि क्रोमिक क्लोराइड बनता है, पर यही रंग बाद को क्रोमस क्लोराइड बनने पर नीला हो जाता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 4H_2O + 3O$$
$$6HCl + 3O = 3H_2O + 3Cl_2$$
$$2CrCl_3 + 2H = 2CrCl_2 + 2HCl$$

$$K_2Cr_2O_7 + 12HCl + 2H = 2KCl + 2CrCl_2 + 7H_2O + 3Cl_2$$

क्रोमस क्लोराइड के नीले विलयन में यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस प्रवाहित की जाय तो क्रोमस क्लोराइड के नीले मणिभ अवक्षिप्त हो जाते हैं। ये $CrCl_2 . 2H_2O$ हैं।

क्रोमिक क्लोराइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर निर्जल क्रोमस क्लोराइड मिलता है—

$$2CrCl_3 + H_2 = 2CrCl_2 + 2HCl$$

क्रोमियम धातु को हाइड्रोजन क्लोराइड के प्रवाह में गरम करने पर भी यह मिलता है। इसके मणिभ सफेद रेशमी सुइयों के से होते हैं। १३००° पर क्रोमस क्लोराइड का वाष्प घनत्व ११३ है, और १६००° पर ८६। $CrCl_2$ सूत्र के आधार पर वाष्प घनत्व ६१ और Cr_2Cl_4 के आधार पर १२२ होना चाहिये, अतः स्पष्टतः निम्न साम्य पाया जाता है—

$$2CrCl_2 \rightleftharpoons Cr_2Cl_4$$

क्रोमस ऐसीटेट, $Cr(CH_3COO)_2$ —बहुत कम विलेय होने के कारण क्रोमस लवणों और सोडियम ऐसीटेट के योग से यह प्राप्त हो जाता है। पोटैसियम द्विक्रोमेट, जस्ता और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से क्रोमस क्लोराइड का जो नीला विलयन मिला, उसमें सोडियम ऐसीटेट का संतृप्त विलयन डालने पर क्रोमस ऐसीटेट का लाल अवक्षेप आवेगा—

$$CrCl_2 + 2CH_3COONa = Cr(CH_3COO)_3 + 2NaCl$$

इस लाल अवक्षेप को छान कर शून्य में सुखाया जा सकता है। यह स्थायी पदार्थ है।

क्रोमस ऐसीटेट से ही बहुधा अन्य क्रोमस लवण बनाये जाते हैं—

$$Cr(CH_3COO)_2 + 2HCl = CrCl_2 + 2CH_3COOH$$

$$Cr(CH_3COO)_2 + H_2SO_4 = CrSO_4 + 2CH_3COOH$$

(हलका)

क्रोमस सलफेट, $CrSO_4.7H_2O$—क्रोमस ऐसीटेट को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर क्रोमस सलफेट बनाया जाता है। इसकी रचना और आकृति फेरस सलफेट, $FeSO_4.7H_2O$, के समान है। यह नीले मणिभ देता है।

क्रोमस सलफेट अन्य सलफेटों के साथ द्विगुण लवण भी बनाता है जैसे $K_2SO_4.CrSO_4.6H_2O$।

क्रोमस सलफेट का अमोनियित विलयन ऐसीटिलीन और नाइट्रिक ऑक्साइड गैसों का शोषण भी करता है ($CrSO_4.NO$ जैसे $FeSO_4.NO$)।

क्रोमस हाइड्रौक्साइड, $Cr(OH)_2$—क्रोमस लवणों के विलयन में कॉस्टिक सोडा का विलयन डालने पर क्रोमस हाइड्रौक्साइड का भूरा-पीला अवक्षेप मिलता है। यह वायु से ऑक्सीजन लेकर क्रोमिक हाइड्रौक्साइड में परिणत हो जाता है--

$$2Cr(OH)_2 + O + H_2O = 2Cr(OH)_3$$

नम क्रोमस हाइड्रौक्साइड शीघ्र हाइड्रोजन देकर भी क्रोमिक हाइड्रौक्साइड बन जाता है—

$$2Cr(OH)_2 + 2H_2O = 2Cr(OH)_3 + H_2.$$

क्रोमस ऑक्साइड, CrO—यह क्रोमस हाइड्रौक्साइड को गरम करके नहीं बनाया जा सकता। क्रोमियम संरस को हवा में खुला रख छोड़ने पर यह काले चूर्ण के रूप में मिलता है।

क्रोमस कार्बोनेट, $CrCO_3$ —यह क्रोमस क्लोराइड के नीले विलयन में सोडियम कार्बोनेट डाल कर बनाया जाता है। यह धूसर रंग का अवक्षेप देता है।

$$CrCl_2 + Na_2CO_3 = CrCO_3 \downarrow + NaCl$$

क्रोमिक लवण

[Chromic Salts]

क्रोमिक लवण साधारणतः जो अन्य धातुओं के लवणों के समान प्रतीत होते हैं पर इनमें एक विशेष अन्तर यह है कि ये पूरी तरह से आयनित नहीं होते। ये बहुधा दो रंग के पाये जाते हैं—हरे और बैंजनी। दोनों के गुणों में बड़ा अन्तर है। उदाहरण के लिये क्रोमिक क्लोराइड को ले सकते हैं। हरा क्रोमिक क्लोराइड पानी में विलेय है, पर बैंजनी अविलेय है। हरे क्रोमिक क्लोराइड के विलयन में रजत नाइट्रेट का विलयन डालें, तो एक तिहाई क्लोरीन ही रजत क्लोराइड के रूप में अवक्षिप्त होती है—

$$CrCl_3 + AgNO_3 = CrCl_2.NO_3 + AgCl \downarrow$$

न कि

$$CrCl_3 + 3AgNO_3 = Cr(NO_3)_3 + 3AgCl \downarrow$$

इसी प्रकार यदि गन्धक द्विऑक्साइड और क्रोमिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से −४° पर क्रोमिक सलफेट बनाया जाय, तो यह ऐसा विचित्र होता है। जो बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप ही नहीं देता, अर्थात् इसमें सलफेट आयन हैं ही नहीं।

अन्य विधियों से बने क्रोमिक सलफेट, $Cr_2(SO_4)_3$, एक तिहाई या कभी कभी दो-तिहाई सलफेट बेरियम सलफेट के रूप में अवक्षिप्त करते हैं।

इस प्रकार स्पष्ट है कि जहाँ तक आयनों का सम्बन्ध है क्रोमिक लवण अपनी विचित्रता व्यक्त करते हैं। ये कई प्रकार के संकीर्ण यौगिक भी बनाते हैं।

क्रोमिक क्लोराइड, $CrCl_3$—क्रोमियम सेस्क्विऑक्साइड, और कोयले के मिश्रण को रक्त-तप्त करके इस पर यदि क्लोरीन गैस प्रवाहित करें तो पीत-हरे रंग का क्रोमिक क्लोराइड बनता है—

$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO$$

यह लवण शुद्ध रूप में तो पानी में लगभग अविलेय है, पर यदि इसमें थोड़ा सा भी क्रोमस क्लोराइड मिला हो तो यह शीघ्र घुल जाता है। इस क्रोमिक क्लोराइड के रवे १०६५° पर वाष्पीभूत होते हैं।

(२) क्रमियम सेस्क्विऑक्साइड और गन्धक क्लोराइड के योग से बैंजनी रंग का क्रोमिक क्लोराइड मिलता है—

$$2Cr_2O_3 + 6S_2Cl_2 = 4CrCl_3 + 3SO_2 + 9S$$

क्लोरीन और क्रमियम धातु की प्रतिक्रिया से भी यह बनता है।

(३) क्रोमियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर विलेय क्रोमिक क्लोराइड बनता है—

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट के संतृप्त विलयन को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ अवचित करके भी विलेय क्रोमिक क्लोराइड बनता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2$$

विलयन को यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस से संतृप्त कर दिया जाय तो क्रोमिक क्लोराइड लवण ठोस रूप में पृथक् हो जायगा।

(४) हरे क्रोमिक क्लोराइड के ५०% विलयन को ८०° तक गरम करें और फिर ०° तक ठंढा करके हाइड्रोजन क्लोराइड से संतृप्त करें तो शुद्ध बैंजनी रंग का क्लोराइड पृथक् होगा। इसे छान लें और छाने हुये विलयन में हाइड्रोजन क्लोराइड से संतृप्त ईथर मिलावें, तो एक दूसरा हरा क्लोराइड मिलता है।

इन सब से यह स्पष्ट है कि विलयन में दोनों तरह के क्रोमिक क्लोराइड साम्य में स्थित रहते हैं। हलके विलयनों में संभवतः बैंजनी रंग का आधिक्य होता है, और सान्द्र विलयनों में हरे रंग के क्लोराइड का आधिक्य होता है।

बैंजनी रंग का क्लोराइड विलयन में से रजत नाइट्रेट द्वारा पूरे क्लोराइड का अवक्षेप देता है, पर हरे रंग के क्लोराइड का एक-तिहाई भाग ही रजत नाइट्रेट से अवक्षिप्त होता है। कुछ हरे रंग के क्लोराइड दो-तिहाई क्लोराइड को रजत नाइट्रेट से अवक्षिप्त कर देते हैं। इस प्रकार तीन प्रकार के सजल क्रोमिक क्लोराइड, $CrCl_3 . 6H_2O$, माने जा सकते हैं—

(१) बैंजनी $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_6]^{+++} + 3Cl^-$

(२) हरा-प्रथम $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$

(३) हरा-द्वितीय $[Cr(H^2O)_5Cl]Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5Cl]^{++} + Cl_2]^- + H_2O$

इन सूत्रों की पुष्टि इस बात से भी होती है कि बैंजनी क्रोमिक क्लोराइड के विलयन की विद्युत् चालकता सबसे अधिक है, द्वितीय हरे क्लोराइड की उससे कम, और प्रथम हरे क्लोराइड की सबसे कम। पानी के हिमांक का अवनमन बैंजनी क्लोराइड द्वारा प्रथम हरे क्लोराइड की अपेक्षा लगभग दुगुना होता है। इससे भी स्पष्ट है कि बैंजनी द्वारा प्राप्त आयनों की संख्या दूसरे की अपेक्षा दुगुनी है।

यदि प्रथम-हरे क्लोराइड को डेसिकेटर में सुखाया जाय तो इसका २ अणु पानी सूख जाता है, पर बैंजनी रंग के क्लोराइड का पानी नहीं सूखता। इससे भी स्पष्ट है कि बैंजनी क्लोराइड में पानी के सब अणु संकीर्ण आयन का भाग बन गये हैं।

क्रोमिक फ्लोराइड, $CrF_3 . 9H_2O$—क्रोमिक क्लोराइड के ऊपर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड गैस प्रवाहित करने पर क्रोमिक फ्लोराइड, CrF_3, बनता है—

$$CrCl_3 + 3HF = CrF_3 + 3HCl$$

इसके सुई की आकृति के मणिभ होते हैं। क्रोमिक सलफेट के विलयन में अमोनियम फ्लोराइड डालने पर सजल क्रोमिक फ्लोराइड का अवक्षेप आता है—

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_4F = 2CrF_3 \downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

क्रोमिक फ्लोराइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में बैंजनी विलयन देता है।

क्रोमिक ब्रोमाइड, $CrBr_3$, और दो प्रकार के $CrBr_3 . 6H_2O$—ये क्रोमिक क्लोराइड के समान ही बनाये जाते हैं।

क्रोमिक आयोडाइड, $CrI_3 . 9H_2O$, अस्थायी पदार्थ है।

क्रोमिक सलफेट, $Cr_2(SO_4)_3$—निर्जल लवण के मणिभों का रंग नील-लाल होता है। सजल लवण क्रोमिक क्लोराइड के समान बैंजनी और हरे प्रकार का होता है। हरा सलफेट पूरी तरह आयनीकृत नहीं होता। यह कहा जा चुका है कि −८° पर क्रोमिक ऐसिड को गन्धक द्विऑक्साइड से संतृप्त करने पर जो क्रोमिक सलफेट बनता है, वह बेरियम क्लोराइड के साथ बिलकुल भी बेरियम सलफेट अवक्षेप नहीं देता। दूसरे हरे क्रोमिक सलफेट में से दो तिहाई सलफेट अवक्षिप्त किया जा सकता है।

इन हाइड्रेटों की रचना अतः निम्न प्रकार की मानी जा सकती है—

$$\left[Cr_2 \begin{matrix} (SO_4)_3 \\ (H_2O)_6 \end{matrix} \right]$$

यह बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप नहीं देता
(१)

$$\left[Cr_2 \begin{matrix} (SO_4)_2 \\ (H_2O)_8 \end{matrix} \right] [SO_4]$$

बेरियम क्लोराइड से एक-तिहाई सलफेट अवक्षिप्त होता है।
(२)

$$\left[Cr_2 \begin{matrix} (SO_4) \\ (H_2O)_{10} \end{matrix} \right] (SO_4)_2$$

दो-तिहाई सलफेट बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप देता है।
(३)

$$\left[Cr_2 (H_2O)_{12} \right] (SO_4)_3$$

पूरा सलफेट बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप देता है।
(४)

क्रोमिक सलफेट के मणिभों में १८ अणु पानी के नीचे होते हैं—$Cr_2(SO_4)_3 . 18H_2O$। इन बैंजनी मणिभों को यदि ६०° पर गरम किया जाय तो १२ अणु पानी तो निकल जाता है, और $Cr_2(SO_4)_3 . 6H_2O$ के हरे मणिभ रह जाते हैं। इसके विलयन में बेरियम क्लोराइड या कास्टिक सोडा डालने पर कोई अवक्षेप नहीं आता। इसकी रचना (१) है जैसा ऊपर चित्रित किया गया है।

जैसा कहा जा चुका है, गन्धक द्विऑक्साइड और क्रोमिक ऐसिड के योग से −४° पर कौलसन (Colson) ने जो क्रोमिक सलफेट बनाया वह भी तुरत का बना होने पर बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप नहीं देता है।

यह भी रचना में (१) है। इसका हरा विलयन कुछ समय रख छोड़ने पर सूत्र (२), (३) और अन्त में बैंजनी रंग का सूत्र (४) हो जाता है। क्रमशः अब एक-तिहाई, दो-तिहाई और पूरा सलफेट बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप देने लगता है।

क्रोमियम नाइट्रेट, $Cr(NO_3)_3 . 9H_2O$—क्रोमिक हाइड्रौक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है।

क्रोमिक फॉसफेट, $CrPO_4$—यह क्रोमिक लवण में सोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट का विलयन मिलाने पर बनता है। यह अमणिभ बैंजनी रंग का अवक्षेप है जो विलयन के संसर्ग में कुछ दिनों में बैंजनी मणिभ षट् हाइड्रेट, $CrPO_4 . 6H_2O$ देता है। पानी के साथ आधे घंटे उबाले जाने पर यह हरा चतुःहाइड्रेट, $CrPO_4 . 4H_2O$, देता है। यह भी मणिभीय है। गरम किये जाने पर ये सब हाइड्रेट काला चूर्ण $CrPO_4$ का देते हैं।

क्रोमिक सलफाइड, Cr_2S_3—रक्ततप्त क्रोमियम सेस्क्विऑक्साइड पर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$Cr_2O_3 + 3H_2S = Cr_2S_3 + 3H_2O$$

गन्धक और क्रोमियम धातु को साथ साथ गरम करने पर भी बनता है। क्रोमिक लवणों के अमोनियित विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित करने पर (अथवा अमोनियम सलफाइड डालने पर) क्रोमियम सलफाइड नहीं बनता, क्योंकि यह पूर्णतः उदविच्छेदित हो जाता है, और क्रोमिक हाइड्रौक्साइड ही मिलता है—

$$2CrCl_3 + 6H_2O + 3(NH_4)_2S = 2Cr(OH)_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S$$

क्रोमिक सायनाइड, $Cr(CN)_3$—यह हरा-नीला चूर्ण है। फेरिसायनाइड के समान यह भी कई संकीर्ण क्रोमिसायनाइड, जैसे $K_3Cr(CN)_6$, देता है।

क्रोम फिटकरी, $K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 24H_2O$—पोटैसियम द्विक्रोमेट (४० ग्राम/१२० ग्राम पानी में) और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड (१० ग्राम) के विलयन को गन्धक द्विऑक्साइड से संतृप्त अथवा ऑक्ज़ेलिक ऐसिड से अपचित किया जाय तो पोटैसियम सलफेट और क्रोमिक सलफेट दोनों तुल्य मात्रा में बनते हैं। विलयन का मणिभीकरण करने पर क्रोम फिटकरी के मणिभ मिलते हैं—

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

क्रोम फिटकरी के मणिभ अष्ट-फलकीय और बैंजनी रंग के होते हैं। १०० ग्राम पानी में २५° पर ये २४·४ ग्राम विलेय हैं। इनका विलयन बैंजनी रंग का होता है। पर यह विलयन ६०° तक गरम किये जाने पर हरा पड़ जाता है। हरे विलयन में से फिटकरी के मणिभ प्राप्त करना कठिन है।

क्रोम फिटकरी का उपयोग रंग के व्यवसाय में और चमड़ों के कारखानों में होता है।

सोडियम क्रोम फिटकरी, $Na_2 SO_4 . Cr_2 (SO_4)_3 . 24H_2O$ और अमोनियम क्रोम फिटकरी, $(NH_4)_2 SO_4 . Cr_2 (SO_4)_3 . 24H_2O$ भी ज्ञात हैं।

मॉलिबडीनम, Mo

[Molybdenum]

लेटिन और ग्रीक साहित्य में मॉलिबडीनम शब्द से अभिप्राय किसी भी उस काले खनिज से है जिससे काग़ज़ पर लिखा जा सके। गेलीना, स्टिब-नाइट, पायरोलुसाइट, ग्रेफाइट आदि सभी पदार्थ इस दृष्टि से मॉलिबडीनम कहे जाते थे। बहुत दिनों तक लोग ग्रेफाइट और मॉलिबडीनम सलफाइड में अन्तर न समझ पाये क्योंकि दोनों के भौतिक गुण बहुत समान हैं। सन् १७७८-७९ में शाले (Scheele) ने यह दिखाया कि यदि मॉलिबडीनाइट (molybdenite) को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय तो सलफ्यूरिक ऐसिड और एक सफेद पार्थिव पदार्थ बनता है। इस सफेद पदार्थ में भी आम्ल-गुण हैं। इस पार्थिव पदार्थ का नाम उसने "ऐसिडम मॉलिबडेनाइ" रक्खा, और मॉलिबडेनाइट खनिज को उसने मॉलिबडीनम सलफाइड समझा। सन् १७८२ में हेल्म (Hjelm) ने मॉलिबडीनम धातु तैयार की। सन् १७९७ में क्लेपराथ (Klaproth) ने मॉलिबडिक और टंग्सटिक ऐसिडों का अन्तर बताया। बाद को बर्ज़ीलियस ने मॉलिबडीनम के अनेक यौगिकों की विवेचना की।

अयस्क और खनिज—इसका मुख्य खनिज मॉलिबडेनाइट (Molyb-denite), MoS_2, है जिसमें ६० प्रतिशत मॉलिबडीनम है। वुल्फेनाइट (Wulfanite), $PbMoO_4$; मॉलिबडिक ओकर (Molybdic ochre) या मॉलिबडाइट (Molybdite), $Fe_2O_3, 3MoO_3 . 8H_2O$, और पेटेराइट, $CoMoO_4$, इसके अन्य अयस्क हैं।

मॉलिबडेनाइट से धातु-प्राप्ति—(१) अयस्क, MoS_2, का जारण किया जाता है जिससे गन्धक द्विऑक्साइड बन कर उड़ जाता है। ऑक्साइड, MoO_3, बच रहता है जिसे हलके अमोनिया विलयन के साथ खलभलाते हैं। ऑक्साइड इसमें घुल कर अमोनियम मॉलिबडेट बन जाता है—

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

$$MoO_3 + NH_4OH = 2(NH_4)_2 MoO_4 + H_2O$$

अमोनियम मॉलिबडेट को विलयन में से मणिभीकृत कर लेते हैं। शुद्ध मणिभों को तपाने पर फिर शुद्ध मॉलिबडीनम त्रिऑक्साइड मिल जाता है। इसे ऐल्यूमीनियम चूर्ण के साथ (गोल्डश्मिट की तापन विधि से) गरम करने पर मॉलिबडीनम धातु उसी प्रकार बनती है जैसे क्रोमियम—

$$MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3$$

इस प्रकार प्राप्त धातु ९८-९९ प्रतिशत शुद्ध होती है।

(२) मॉलिबडेनाइट और मॉलिबडेनम द्विऑक्साइड को बिजली की भट्टी में साथ साथ गरम करके भी धातु तैयार की जा सकती है—

$$MoS_2 + 2MoO_2 = 3Mo + 2SO_2$$

धातु के गुण—मॉलिबडीनम धातु बहुधा धूसर रंग के चूर्ण रूप में ही पायी जाती है, पर इसकी ठोस ईंटें भी बनायी जा सकती हैं। शुद्ध मॉलिबडीनम संभवतः चाँदी के समान श्वेत होता है, और यह घनवर्धनीय भी है, पर अपद्रव्यों (impurities) की उपस्थिति में यह बहुधा भंगुर ही मिलता है। मॉलिबडीनम के तार बहुत वर्षों तक नहीं खींचे जा सके, पर अब तो महीन तार बनाये जा सकते हैं। इसका द्रवणांक २६२०° बताया जाता है, जो ऑसमियम और टंग्सटन को छोड़ कर शेष सब धातुओं के द्रवणांक से ऊँचा है।

मॉलिबडीनम हवा द्वारा धीरे धीरे कुछ उपचित होता है। रक्त-तप्त करने पर यह त्रिऑक्साइड में परिणत हो जाता है और ६००° पर वेगपूर्वक जलता है। मॉलिबडीनम फ्लोरीन से साधारण-तापक्रम पर ही संयुक्त हो जाता है। गरम होकर मध्यम लाल पड़ने पर क्लोरीन से संयुक्त होता है, चटक लाल होने पर ब्रोमीन से भी संयुक्त हो जाता है, पर ८००° तक भी आयोडीन का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

इस धातु पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, या हलके सलफ्यूरिक ऐसिड का

असर नहीं होता, पर सान्द्र गरम सलफ्यूरिक ऐसिड का असर पड़ता है, और नाइट्रिक ऐसिड में तो यह आसानी से घुलता है। क्षारों के साथ गलाने पर इसमें बहुत कम परिवर्त्तन होता है, पर उपचायक लवणों के साथ, जैसे पोटैसियम नाइट्रेट, क्लोरेट या सोडियम परौक्साइड, गलाने पर यह मॉलिबडेट देता है।

मॉलिबडीनम धातु गन्धक, नाइट्रोजन, फॉसफोरस, बोरन, कार्बन और सिलिकन के साथ सीधे ही संयुक्त हो जाती है।

यौगिक—मॉलिबडीनम की यौगिकों में संयोज्यता २,३,४,५ और ६ है। इनमें से पहली चार संयोज्यता वाले यौगिक उल्लेखनीय नहीं हैं, और अस्थायी हैं; ६ संयोज्यता के यौगिक, MoO_3 के, स्थायी और महत्वपूर्ण हैं।

संयोज्यता	ऑक्साइड	हाइड्रौक्साइड	प्रकृति	विशेष लवण	रंग
२	MoO	—	भास्मिक	Mo य$_2$; Mo य$_2$·H_2O	पीला-भूरा
३	Mo_2O_3	$Mo(OH)_3$	भास्मिक	Mo य$_3$	लाल-बैंजनी
४	MoO_2	$Mo(OH)_4$ या $MoO(OH)_2$	भास्मिक	Mo य$_4$; MoS_2	भूरा-धूसर
५	Mo_2O_5	$MoO(OH)_3$	भास्मिक	Mo य$_5$, $MoOCl_3$, Mo_2S_5; $Mo_2O_3(SO_4)_2$	हरे से काले तक
६	MoO_3	MoO_3·$2H_2O$	भास्मिक अम्ल	Mo य$_6$; MoO-य$_4$; MoO_2 य$_2$ $R_2MoO_4.H_2O$ मॉलिबडेट $R_2Mo_2O_7.H_2O$. द्विमॉलिबडेट य. R_2O. र. MoO_3. H_2O बहुमॉलिबडेट	श्वेत-पीला

ऑक्साइड—मॉलिबडीनम क्लोराइड, Mo_3Cl_6, के विलयन को कास्टिक सोडा के साथ गरम करने पर **मॉलिबडीनम एकौक्साइड**, MoO, बनता है। यह काला अमणिभ अवक्षेप है जो हवा में उपचित होकर नीला पड़ जाता है।

मॉलिबडीनम के उच्चतर ऑक्साइडों को सोडियम संरस या जस्ते के साथ अपचित करने पर **मॉलिबडीनम सेस्क्विऑक्साइड**, Mo_2O_3, बनता है। यह काला अमणिभ पदार्थ है और अम्लों में नहीं घुलता। मॉलिबडीनम त्रिक्लोराइड और क्षारीय विलयन के योग से **त्रिहाइड्रौक्साइड** (भूरे या काले रंग का), $Mo(OH)_3$, मिलता है।

सेस्क्विऑक्साइड के हलके उपचयन से अथवा मॉलिबडीनम धातु को हवा या भाप में गरम करने से **द्विऑक्साइड**, MoO_2, मिलता है जो बहुधा भूरे रंग का होता है। यह क्षार और अम्लों में अविलेय है।

मॉलिबडेनिल ऑक्ज़ेलेट, $MoO(C_2O_4).3H_2O$, को नाइट्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर **पंचौक्साइड**, Mo_2O_5, मिलता है। यह स्थायी है, अमोनिया विलयन में नहीं घुलता, और अम्लों में भी कठिनता से घुलता है। यह गहरे बैंजनी रंग का होता है।

मॉलिबडीनम सलफाइड का हवा में जारण करने पर **त्रिऑक्साइड**, MoO_3, मिलता है। यह बहुत स्थायी, और सबसे अधिक महत्व का है। यह ठंढे पानी में कुछ विलेय है, और आम्ल विलयन देता है। नाइट्रिक ऐसिड से यह **मॉलिबडिक ऐसिड**, H_2MoO_4, देता है। त्रिऑक्साइड क्षारों में घुल कर **मॉलिबडेट** देता है।

अमोनियम मॉलिबडेट—मोलिबडीनम द्विऑक्साइड, MoO_2, को अमोनिया में घोल कर अमोनियम मॉलिबडेट बनाते हैं। यह पैरा-मॉलिबडेट है। इसका सूत्र $(NH_4)_6MO_{27}.4H_2O$ है। अन्य रचना के मॉलिब्डेट भी पाये जाते हैं। अमोनियम मॉलिबडेट का उपयोग प्रयोग रसायन में फॉसफेट या आर्सेनेट के परीक्षण में किया जाता है। ये लवण नाइट्रिक ऐसिड और अमोनियम मॉलिबडेट के साथ पीला अवक्षेप देते हैं जो **अमोनियम फॉसफो- (या आर्सेनो-) मॉलिबडेट**, $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$, का है।

फॉसफो-मॉलिबडिक ऐसिड—$H_3PO_4.12MoO_3$—यह अमोनियम

फॉसफोमॉलिबडेट और अम्लराज के योग से बनता है। यह पानी में विलेय है। ऐलकेलॉयडों के परीक्षण में, और अमोनियम, पोटैसियम, रुबीडियम, सीज़ियम, थैलियम, आदि के अवक्षेपण में काम आता है (सोडियम, और लीथियम अवक्षेप नहीं देते)।

मॉलिबडीनम क्लोराइड—मॉलिबडीनम द्विक्लोराइड, $MoCl_2$, तो नहीं पाया जाता पर मॉलिबडीनम धातु को कार्बोनिल क्लोराइड के प्रवाह में ६१०° पर गरम करने पर Mo_3Cl_6 बनता है जो एलकोहल के साथ स्थायी पीला चूर्ण, $Mo_3Cl_6.C_2H_5OH$ का देता है।

मॉलिबडीनम धातु को क्लोरीन के प्रवाह में हलके हलके गरम करने पर मॉलिबडीनम पंचक्लोराइड, $MoCl_5$, बनता है। यह काला जलग्राही मणिभीय पदार्थ है (द्रवणांक १९४°, क्वथनांक २६८°)। इस पंचक्लोराइड पर २५०° पर हाइड्रोजन प्रवाहित करने पर त्रिक्लोराइड, $MoCl_3$, बनता है जो स्थायी अमणिभ लाल-भूरा पदार्थ है। उबलते पानी द्वारा इसका उदविच्छेदन हो जाता है।

मॉलिबडीनम ऑक्साइड और कार्बन के मिश्रण पर क्लोरीन प्रवाहित करके चतुः क्लोराइड, $MoCl_4$, बनाया जाता है। यह स्थायी है। $2MoCl_4 \rightarrow MoCl_3 + MoCl_5$

क्लोराइड के समान ही ब्रोमाइड और आयोडाइड भी कुछ पाये जाते हैं।

मॉलिबडीनम सलफाइड—प्रकृति में जो मॉलिबडेनाइट पाया जाता है वह द्विसलफाइड, MoS_2, है। यह त्रिऑक्साइड को गन्धक के साथ गरम करके भी बन सकता है। इसे बिजली की भट्टी में गरम करने पर सेस्क्वि-सलफाइड, Mo_2S_3, मिलता है—

$$2MoS_2 = Mo_2S_3 + S$$

यदि अमोनियम मॉलिबडेट को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोला जाय और फिर जस्ते से अपचयन करके हाइड्रोजन सलफाइड से संतृप्त किया जाय तो पंचसलफाइड, Mo_2S_5, का अवक्षेप मिलेगा।

पोटैसियम या सोडियम मॉलिबडेट के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर गहरा लाल अवक्षेप त्रिसलफाइड, MoS_3, का आता है; यह पोटैसियम सलफाइड में विलेय है।

धातु का उपयोग—प्रतिवर्ष २५०,००० टन मॉलिबडीनम-इस्पात बनाया जाता है। इस धातु का द्रवणांक बहुत ऊँचा है अतः बिजली के बल्ब के तार बनाने में काम आता है, और बिजली की भट्टी के तार भी इसके बनते हैं। कठोर होने के कारण अनेक औज़ार इससे बनाये जाते हैं। स्टेलाइट मिश्रधातु में जिसके लेड बनते हैं, २० प्रतिशत मॉलिबडीनम, ६० प्रतिशत कोबल्ट, १० प्रतिशत क्रोमियम और शेष अन्य धातुयें होती हैं।

टंगसटन या वुल्फ्राम, W

[Tungsten or Wolfram]

टंगसटन शब्द का अर्थ भारी पत्थर है क्योंकि टंगसटन के खनिजों का घनत्व काफ़ी अधिक होता है। सन् १७८१ में शीले (Scheele) ने यह दिखाया कि "टंगसटाइन" नामक खनिज में (जिसे आजकल शीलाइट (Scheelite) कहते हैं) कैलसियम और एक नया अम्ल होता है। इस अम्ल का नाम उसने टंगसटिक ऐसिड दिया। उसने यह भी दिखाया कि "टेन-स्पैट" नामक खनिज में (जिसे आजकल वुल्फ्रेमाइट, Wolframite कहते हैं) लोहे और मैंगनीज़ का टंगसटेट है। सन् १७८३-८६ में स्पेन के दो रसायनज्ञ भाइयों, डि' एलहुजार (d' Elhujar) ने वुलफ्रेमाइट अयस्क का अध्ययन किया और उन्होंने सबसे पहले टंगसटन धातु तैयार की, उन्होंने टंगसटन के ऑक्साइड का कार्बन के साथ अपचयन किया था। इन भाइयों ने टंगसटन की अनेक मिश्रधातुयें भी तैयार कीं। मिश्रधातु के महत्त्व के कारण टंगसटन की व्यापारिक जगत् में बड़ी प्रतिष्ठा है।

अयस्क—इसके अयस्क बहुधा वंग धातु के साथ पाये जाते हैं। **शीलाइट**, कैलसियम टंगसटेट, $CaWO_4$, है जिसमें ८०.६ प्रतिशत WO_3 होता है। **वुल्फ्रेमाइट**, $(Fe.\ Mn)WO_3$, में लोहे और मैंगनीज़ का टंगसटेट है। चीन, बर्मा, जापान, बोलीविया, संयुक्त राज्य अमरीका में यह बहुत पाया जाता है। बर्मा की वंग (टिन) खानों में टंगसटन काफी पाया जाता है।

धातुकर्म—वुलफ्रेमाइट को सोडियम कार्बोनेट के साथ हवा की विद्यमानता में गलाते हैं (क्षेपक भट्टी में ८००° पर)—

$$2FeWO_4 + O + 2Na_2CO_3 = 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2$$

$$MnWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + MnO + CO_2$$

गले भाग को अलग करके पानी के संसर्ग में लाते हैं। सोडियम टंग्सटेट पानी में घुल जाता है। इसके मणिभ बना लिये जाते हैं।

सोडियम टंग्सटेट के विलयन में यदि अम्ल डाला जाय तो टंग्सटिक ऐसिड का अवक्षेप आता है।

$$Na_2WO_4 + 2HCl = 2NaCl + H_2WO_4 \downarrow$$

टंग्सटिक ऐसिड को शुद्ध बनाने के लिये इसे कई बार अमोनिया में घोलते और फिर नाइट्रिक ऐसिड से अवक्षिप्त करते हैं। जब शुद्ध हो जाता है तो इसे १०००° पर सिलिका के बर्तन में तपाते हैं। इस प्रकार पीत हरे रंग का त्रिऑक्साइड, WO_3, मिल जाता है—

$$H_2WO_4 = H_2O + WO_3$$

टंग्सटन त्रिऑक्साइड को कार्बन के साथ १४००° पर गरम करने से टंग्सटन धातु मिलती है—

$$WO_3 + 3C = W + 3CO$$

ऑक्साइड का अपचयन हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करके भी कर सकते हैं—

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

त्रिऑक्साइड को १२००–१४००° पर बोरिक ऐसिड में घोल कर यदि विद्युत् विच्छेदन करें, तब भी सुन्दर शुद्ध टंग्सटन धातु मिलती है जिसके तार महीन खींचे जा सकते हैं।

गुण—टंग्सटन के भौतिक गुण धातु की शुद्धता पर निर्भर हैं। यह धातु ३३७०° के निकट पिघलती है। धातु का चूर्ण कठोर मणिभीय होता है, पर पत्र रूप में यह मृदु और तन्य होती है। साधारण तापक्रम पर टंग्सटन पर पानी और हवा का प्रभाव नहीं पड़ता, पर ऊँचे तापक्रम पर यह शीघ्र उपचित हो जाता है। पिघले गन्धक और फॉसफोरस का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता, पर इन दोनों की वाष्पों के साथ शीघ्र प्रतिक्रिया होती है। क्षारों का तो टंग्सटन पर प्रभाव नहीं पड़ता, पर नाइट्रेट, क्लोरेट, परौक्साइड आदि उपचायकों के साथ और पोटैसियम ऐसिड सलफेट के साथ टंग्सटेट बनता है। गरम सान्द्र सलफ्यूरिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिडों का ही इस पर असर होता है। नाइट्रिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड अलग अलग तो प्रभाव नहीं डालते पर दोनों का मिश्रण टंग्सटन का अच्छा विलायक है।

यौगिक—टंग्सटन भी मॉलिबडीनम के समान कई संयोज्यतायें–२,३, ४,५,६ व्यक्त करता है। इनमें से ६ संयोज्यता वाला ऑक्साइड WO_3 अधिक उल्लेखनीय है क्योंकि यह क्षार ऑक्साइड के एक अणु से १,२, ३,४,५,६ और ८ अणु तक संयुक्त होकर संकीर्ण बहु-टंग्सटेट बनाता है। टंग्सटन के यौगिकों का उल्लेख नीचे की सारणी में किया जाता है—

संयोज्यता	ऑक्साइड	प्रकृति	लवण	रंग	विशेष
२	—	भास्मिक	WCl_2	धूसर	हवा में उपचित होता है।
३	—	भास्मिक	$K_3W_2Cl_9$ $(3KCl.2WCl_3)$	पीले से हरा तक	केवल द्विगुण लवण
४	WO_2	भास्मिक	WCl_4, WS_2, $W(CN)_4 . 4KCN$	धूसर	जलग्राही; कम उदविच्छेदित होते हैं।
५	$W(OH)_5$	भास्मिक	WCl_5, $WOCl_3$, $W(CN)_5 . 3KCN$	हरा-काला	बहुत जलग्राही; उदविच्छेदित होते हैं।
६	WO_3	भास्मिक	WCl_6, $WOCl_4$, WS_3	लाल	हवा में स्थायी, उबलते पानी से विभक्त
		आम्ल	H_2WO_4 सामान्य	पीला	क्षार लवण विलेय
			$H_2W_4O_{13}$ मेटा	पीला	,, ,,
			$H_{10}W_{12}O_{41}$ पैरा	—	,, ,,
			य. H_2O. र WO_3 बहुटंग्सटेट		

ऑक्साइड—टंग्सटन के मुख्य ऑक्साइड WO_2 और WO_3 हैं। इनमें से त्रिऑक्साइड प्रकृति में पाया जाता है। यह टंग्सटिक ऐसिड, धातु टंग्सटन, या WO_2 या सलफाइड को हवा में गरम करके बनाया जा सकता है। यह अमणिभ चूर्ण है। पानी में अविलेय है। पर इसका हाइड्रेट विलेय है।

हाइड्रोजन के प्रवाह में त्रिऑक्साइड को रक्ततप्त करने पर द्विऑक्साइड, WO_2, मिलता है। यह लाल या भूरे रंग का है। इसका चूर्ण आग में जलता है। यह मणिभ और अमणिभ दो प्रकार का होता है। मणिभ रूपांतर हवा में स्थायी और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में अविलेय है। अमणिभ रूपांतर अस्थायी और ऐसिड में विलेय है। यह ऑक्साइड अपचायक है।

टंग्सटिक ऐसिड, H_2WO_4—जब सोडियम टंग्सटेट के विलयन में गरम हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डाला जाता है तो पीला अवक्षेप टंग्सटिक ऐसिड का आता है।

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 \downarrow + 2NaCl$$

ठंढे विलयन में अवक्षेप हलका और सफेद आता है। यह हाइड्रेट $H_2WO_4 . H_2O$ का है।

टंग्सटिक ऐसिड के लवण **टंग्सटेट** कहलाते हैं। १ अणु सोडियम कार्बोनेट को १ अणु टंग्सटन त्रिऑक्साइड के साथ गलाने पर **सोडियम टंग्सटेट**, $Na_2WO_4 2H_2 . O$, बनता है—

$$Na_2CO_3 + WO_3 = Na_2WO_4 + CO_2$$

यह मणिभीय सफेद विलेय पदार्थ है।

टंग्सटिक ऐसिड को अमोनिया में घोलने पर अमोनियम टंग्सटेट, $(NH_4)_2WO_4$, और अमोनियम पैराटंग्सटेट, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$, बनते हैं।

कैलसियम लवण और सोडियम टंग्सटेट के योग से कैलसियम टंग्सटेट का अमणिभ अवक्षेप आता है। इसे सोडियम क्लोराइड के साथ गलाने पर मणिभ रूपान्तर (शीलाइट के समान) मिलता है। यह कैलसियम क्लोराइड और सोडियम टंग्सटेट को साथ साथ गलाने पर भी बनता है—

$$CaCl_2 + Na_2WO_4 = 2NaCl + CaWO_4$$

कैलसियम टंग्सटेट का उपयोग एक्स रश्मि के प्रदर्शन वाले फ्लोरेसेण्ट परदों में होता है। बेरियम टंग्सटेट, $BaWO_4$, कपड़ों की छपाई में काम आता है।

मेटाटंग्सटेट—साधारण टंग्सटेटों को टंग्सटिक ऐसिड के साथ उबालने पर मेटाटंग्सटेट बनते हैं—

$$Na_2WO_4 + 3H_2WO_4 = Na_2W_4O_{13} + 3H_2O$$

सोडियम मेटाटंग्सटेट, $Na_2W_4O_{13} . 10H_2O$, पानी में विलेय है। इसके गरम विलयन में बेरियम क्लोराइड का विलयन छोड़ने पर बेरियम टंग्सटेट बनता है जो विलयन के ठंढे पड़ने पर पृथक् होता है—

$$BaCl_2 + Na_2W_4O_{13} = BaW_4O_{13} + 2NaCl$$

बेरियम मेटाटंग्सटेट, और अन्य धातुओं के सलफेटों की विनिमय प्रतिक्रिया से अन्य मेटाटंग्सटेट बहुधा बनाये जाते हैं।

$$BaW_4O_{13} + MgSO_4 = BaSO_4 \downarrow + MgW_4O_{13}$$

ये मेटाटंग्सटेट पानी में बहुधा विलेय हैं। बेरियम मेटाटंग्सटेट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से मेटा टंग्सटिक ऐसिड, $H_2W_4O_{13}. 7H_2O$ मिलता है। इसके पीले छोटे छोटे मणिभ होते हैं जो पानी में विलेय हैं।

$$BaW_4O_{13} + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2W_4O_{13}$$

इस प्रकार बने मेटाटंग्सटिक ऐसिड के विलयन में संभवतः पैराटंग्सटिक ऐसिड भी होता है।

कास्टिक सोडा या सोडियम कार्बोनेट के विलयन को टंग्सटन त्रिऑक्साइड द्वारा संतृत करने पर सोडियम पैराटंग्सटेट, $Na_{10}W_{12}O_{41}$, बनता है—

$$5Na_2CO_3 + 12WO_3 = Na_{10}W_{12}O_{41} + 5CO_2$$

अमोनिया और टंग्सटन त्रिऑक्साइड के योग से अमोनियम पैराटंग्सटेट, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}, 11H_2O$. बनता है जो मणिभीय विलेय पदार्थ है।

टंग्सटन फ्लोराइड, WF_6—प्लैटिनम के भभके में टंग्सटन क्लोराइड WCl_4, और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड या आर्सेनिक फ्लोराइड, AsF_3, के योग से वह बनता है। यह द्रव है। इसका रंग हलका पीला है। क्वथनांक १९·५° और हिमांक २·५° है।

टंग्सटन क्लोराइड, WCl_6—शुद्ध शुष्क क्लोरीन में टंग्सटन धातु को गलाने पर टंग्सटन षट्क्लोराइड बनता है। यदि क्लोरीन में आर्द्रता हो या ऑक्सीजन हो तो लाल ऑक्सिक्लोराइड, $WOCl_4$, बनता है। षट्क्लोराइड के मणिभ गहरे बैंजनी रंग के होते हैं। ये हवा और पानी में स्थायी हैं।

हाइड्रोजन के प्रवाह में षट्क्लोराइड को गरम करने पर धूसर रंग का द्विक्लोराइड, WCl_2, भी बनता है। यदि अपचयन धीमे धीमे किया जाय तो पंचक्लोराइड, WCl_5, और चतुःक्लोराइड, WCl_4, भी बनते हैं। चतुःक्लोराइड भूरे रंग का मणिभ जलग्राही चूर्ण है। पंचक्लोराइड के मणिभ काले या गहरे हरे रंग के होते हैं। ये वाष्पशील और अधिक जलग्राही हैं।

टंग्सटन के कई ब्रोमाइड, WBr_2, WBr_3, और WBr_5, ऑक्सिब्रोमाइड, $WOBr_4$ और WO_2Br_2, और आयोडाइड, WI_2, और WI_4, बनते हैं।

सलफाइड—गरम टंग्सटन गन्धक से संयुक्त होकर द्विसलफाइड, WS_2, देता है। तप्त धातु पर या षटक्लोराइड, WCl_6, पर हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह से भी यह बनता है। यह गहरे धूसर रंग का मृदु चूर्ण है। पानी में अविलेय है।

द्विसलफाइड को गन्धक वाष्प में गरम करने पर त्रिसलफाइड, WS_3, बनता है जो चोकलेटी रंग का भूरा पदार्थ है। यह क्षारों में विलेय है। सोडियम टंग्सटेट के विलयन को हाइड्रोजन सलफाइड से संतृप्त करने के बाद अम्ल से प्रभावित करने पर भी टंग्सटन त्रिसलफाइड बनता है।

नाइट्राइड और फॉसफाइड—टंग्सटन धातु को अमोनिया के प्रवाह में गरम करने पर टंग्सटन नाइट्राइड, WN_2 या W_2N_3, बनता है। गरम टंग्सटन चूर्ण पर फॉसफोरस की वाष्पें प्रवाहित करने पर हरे रंग का फॉसफाइड बनता है।

टंग्सटन का उपयोग—टंग्सटन के बने तन्तुओं का उपयोग बिजली की लैम्पों में होता है। टंग्सटन पत्रों का उपयोग बेतार के तार के एम्प्लीफायर (प्रवर्धक) बनाने में होता है।

बल्बों में वेल्सबाक (Welsbach) ने १८९८ ऑसमियम तारों का उपयोग किया पर ये तार बड़े महँगे पड़ते थे। १९०३ में सीमन्स-हाल्स्क (Siemens Halske) ने टैंटलम के तन्तुओं का उपयोग किया। पर बाद को बल्बों में मकड़ी के जाले के समान बुने हुये टंग्सटन तारों का उपयोग होने लगा।

टंग्सटन का उपयोग अनेक मिश्रधातुओं में भी होता है। इनमें से फेरोटंग्सटन और टंग्सटन-इस्पात बहुत महत्व के हैं।

यूरेनियम, U

[Uranium].

पिचब्लैंड नामक खनिज बहुत दिनों से परिचित रहा है, पर इसके संगठन के संबंध में रसायनज्ञों में मतभेद रहा। सन् १७८९ में क्लैपरॉथ (Klaproth) ने यह बताया कि यह खनिज एक "अर्ध-धात्विक पदार्थ" है, जो लोहे, जस्ते और टंग्सटन से भिन्न है। उसने पिचब्लैंड खनिज को नाइट्रिक ऐसिड में घोला। फिर विलयन में कास्टिक पोटाश आधिक्य में डाला। इस प्रकार एक पीला अवक्षेप आया जो पोटाश के आधिक्य में

विलेय है। इस पीले अवक्षेप के अपचयन करने पर जो पदार्थ मिला उसको क्लैपरॉथ ने एक तत्त्व समझा। इसका नाम उसने यूरेनियम दिया। यह नाम सन् १७८१ में हर्शेल द्वारा आविष्कृत यूरेनस ग्रह के नाम पर दिया गया था।

यूरेनियम के यौगिक रेडियम-धर्मा (radioactive) होते हैं, इस बात की खोज सन् १८९६ में हेनरी बेकरेल (Becquerel) ने की। बाद को रेडियम-धर्मता अन्य तत्त्वों में भी पायी गयी। यूरेनियम के समस्थानिकों का महत्त्व आजकल के युग में अधिक है जब से "परमाणुबम" का आविष्कार हुआ है।

क्लैपरॉथ ने जिस पदार्थ को यूरेनियम तत्त्व समझा था वह वास्तव में यूरेनियम का निम्न ऑक्साइड था। शुद्ध तत्त्व तो पेलिगोट (Peligot) ने १८४१ में प्राप्त किया।

अयस्क—यूरेनियम अनेक दुष्प्राप्य अयस्कों में पाया जाता है। इसके मुख्य अयस्क पिचब्लैंड, U_3O_8, और **कार्नोटाइट** (Carnotite) हैं। कार्नोटाइट का उल्लेख रेडियम के साथ किया जा चुका है। पिचब्लैंड को यूरेनिल यूरेनेट, $UO_2 \cdot 2UO_3$, समझा जा सकता है। अयस्क में रेडियम, चाँदी, सीसा, ताँबा, लोहा आदि अपद्रव्य होते हैं—

इस प्रकार प्राप्त शुद्ध "सोडियम यूरेनेट" $Na_2U_2O_7 . 6H_2O$ बाज़ार में बिकता है।

इसके विलयन में अमोनियम कार्बोनेट और अमोनियम हाइड्रौक्साइड

मिलाने पर अमोनियम यूरेनेट बनता है। अमोनियम यूरेनेट के मणिभों को तपाने पर यूरेनियम ऑक्साइड, U_3O_8, मिलता है।

धातु प्राप्ति—(१) बिजली की भट्ठी में यूरेनियम ऑक्साइड, U_3O_8, को कोयले के साथ अपचित करने पर यूरेनियम धातु मिलती है—

$$U_3O_8 + 8C = 3U + 8CO$$

इस धातु में थोड़ा सा कार्बन मिल जाता है। इसे अलग करने के लिये प्राप्त धातु को थोड़े से U_3O_8 के साथ टाइटेनियम की विद्यमानता में गरम करते हैं। टाइटेनियम की विद्यमानता में यूरेनियम नाइट्रोजन के साथ संयुक्त होने से बचा रहता है।

(२) यूरेनियम के ऑक्साइड, UO_2 या UO_3 को ऐल्यूमीनियम के साथ तपाने पर भी धातु बनती है (गोल्डश्मिट की तापन विधि) —

$$UO_3 + 2Al = U + Al_2O_3$$

(३) सोडियम यूरेनियम क्लोराइड के विद्युत्‌विच्छेदन से (हाइड्रोजन के वातावरण में) भी यूरेनियम धातु मिलती है।

धातु के गुण—यूरेनियम धातुओं के गुणों में बड़ा मतभेद मिलता है क्योंकि ये गुण अपद्रव्यों पर बहुत निर्भर हैं। ड्रिग्स (Driggs) और लिल्लिनडाल (Lilliendahl) का अतिशुद्ध यूरेनियम श्वेत (ताजे कटे पृष्ठ पर) और इस्पात के समान रूप का है। हवा में खुले रख छोड़ने पर यह भूरा पड़ जाता है। इसका द्रवणांक १६९०° है। गली हुई धातु का घनत्व १८.६ है। ०° पर आपेक्षिक ताप ०.०२७६ है। यह धातु थोड़ी सी अनुचुम्बकीय है।

धातु का महीन चूर्ण स्वतः हवा में जल उठता है। क्लोरीन में १५०° पर और फ्लोरीन में साधारण तापक्रम पर ही जल उठता है। १०००° पर नाइट्रोजन में भी जलता है। ठंढे पानी को धीरे धीरे और उबलते पानी को यह शीघ्र विभक्त करता है। रक्ततप्त होने पर यह अमोनिया को विभक्त कर देता है—हाइड्रोजन मुक्त हो जाता है। हलके हाइड्रोक्लोरिक और हलके सलफ्यूरिक ऐसिडों के साथ हाइड्रोजन गैस देता है—

$$U + 4HCl = UCl_4 + 2H_2$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर गन्धक द्विऑक्साइड निकलता है। यूरेनियम चूर्ण नाइट्रिक ऐसिड के योग से नाइट्रोजन के ऑक्साइड देता है।

यूरेनियम के ८ समस्थानिक पाये गये हैं—२३८,२३६,२४०,२३४,२३७, २३५,२३३ और २३६ । यूरेनियम लवणों के विलयनों में विशेष हरी आभा होती है। इसके रेडियोऐक्टिव गुण तो प्रसिद्ध हैं ही।

यौगिक—मॉलिबडीनम या टंग्सटन के समान यूरेनियम की भी यौगिकों में कई संयोज्यतायें—२,३,४,५,६ और ८—हैं। उन दोनों धातुओं की अपेक्षा यूरेनियम में भास्मिकता अधिक है—इसका त्रिऑक्साइड थोड़े से ही यूरेनेट बनता है। यूरेनस लवणों की संयोज्यता ४ है। ६ संयोज्यता का सीधा यौगिक के UF है, पर यूरेनेट और यूरेनिल लवणों में यह संयोज्यता अधिक व्यक्त होती है। यूरेनिल मूल, UO_2^{++}, द्विसंयोज्य है।

नीचे के सारणी में यूरेनियम लवणों का सारांश दिया गया है—

संयोज्यता	ऑक्साइड	प्रकृति	लवण	रंग	विशेष
२	UO	भास्मिक	UF_2, US	—	एक-सलफाइड
३	U_2O_3	,,	UCl_3, U_2S_3, $UH(SO_4)_2$	लाल से भूरे तक	त्रिक्लोराइड
४	UO_2	,,	UCl_4, US_2, $U(SO_4)_2$	नीले से हरे तक	यूरेनस लवण
५	U_2O_5	,,	UCl_5, UBr_5	लाल से भूरे तक	पंचक्लोराइड
६	UO_3	थोड़ा सा भास्मिक	UF_6	हलका पीला	षट् फ्लोराइड
		भास्मिक	$UO_2(NO_3)_2$, UO_2SO_4	पीली से हरी आभा तक	यूरेनिल लवण
		आम्ल	Na_2UO_4	लाल से हरा	यूरेनेट
			$Na_2U_2O_7$	पीला	द्विरेनेट
			$Na_2U_3O_{10}$	सुनहरा	त्रियूरेनेट
			$Na_2U_5O_{16}$	नारंगी	पंचयूरेनेट
८	UO_4(?)	अम्ल	$(Na_2O_2)_2$-$UO_4.8H_2O$	पीला	परयूरेनेट

ऑक्साइड—यूरेनियम का हरा ऑक्साइड, U_3O_8, है जो पिचब्लैंड में होता है। यह अमोनियम यूरेनेट या किसी भी यूरेनियम ऑक्साइड को

हवा में ७००° तक गरम करने पर मिलता है। यह तप्त ऑक्साइड ऐसिड में कठिनता से घुलता है।

ऊपर वाले हरे ऑक्साइड, U_3O_8, को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर द्विऑक्साइड, UO_2, बनता है। यह भूरे या ताम्र वर्ण का है। हवा में जल कर यह U_3O_8 बन जाता है।

यूरेनिल अमोनियम कार्बोनेट या अमोनियम यूरेनेट को २५०-३००° तक गरम करने पर यूरेनियम त्रिऑक्साइड, UO_3, बनता है। यूरेनिल नाइट्रेट के गरम करने पर भी यह बनता है। इसका रंग नारंगी से लाल तक होता है। पानी के योग से यह शीघ्र यूरेनिक ऐसिड, H_2UO_4, देता है जिसके लवण यूरेनेट, Na_2UO_4, कहलाते हैं। यूरेनिल लवणों के विलयनों में क्षारों के विलयन मिलाने पर क्षार तत्त्वों के यूरेनेटों का अवक्षेप आता है—

$$UO_2(NO_3)_2 + 4NaOH = Na_2UO_4 + 2NaNO_3 + 2H_2O$$

यूरेनिल नाइट्रेट के विलयन में हाइड्रोजन परौक्साइड का हलका विलयन छोड़ने पर परयूरेनिक ऐसिड, $UO_2 . 2H_2O$, बनता है।

यूरेनस लवणों के विलयन में कास्टिक सोडा छोड़ने पर यूरेनस हाइड्रौक्साइड, $U(OH)_4$, का हलका लाल-भूरा अवक्षेप आता है—

$$UCl_4 + 4NaOH = U(OH)_4 + 4NaCl$$

यूरेनिल नाइट्रेट को यदि निरपेक्ष एलकोहल में घोल कर धीरे धीरे सुखाया जाय तो यूरेनिक हाइड्रौक्साइड, (द्विहाइड्रेट), $UO_2(OH)_2.H_2O$, बनता है।

फ्लोराइड—फ्लोरीन के योग से यूरेनियम धातु मुख्यतः यूरेनस फ्लोराइड, UF_4, देती है। यह यौगिक U_3O_8 पर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से भी बनता है। यह हरे रंग का अविलेय अमणिभ चूर्ण है।

यूरेनियम षट्फ्लोराइड, UF_6, षट्संयोज्य यूरेनियम का अकेला ऐसा लवण है जिसमें ऑक्सीजन न हो। यूरेनियम पंचक्लोराइड पर -४०° पर फ्लोरीन के योग से यह बनता है—

$$2UCl_5 + 5F_2 = UF_4 + UF_6 + 5Cl_2$$

इसका क्वथनांक ५६·२° है। इसके मणिभ हलके पीले रंग के होते हैं। यह जलग्राही और पानी में विलेय है।

हरे ऑक्साइड, U_3O_8, पर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से यूरेनिल (या यूरेनस ऑक्सि) फ्लोराइड, UO_2F_2, भी बनता है—

$$U_3O_8 + 6HF = UOF_2 + UO_2F_2 + 3H_2O$$

इनमें यूरेनस ऑक्सिफ्लोराइड, UO_2F_2, पीले रंग का है, और UOF_2 की अपेक्षा अधिक विलेय है।

क्लोराइड—यूरेनियम धातु और क्लोरीन के योग से UCl_3, UCl_4, UCl_5 और UO_2Cl_2 बनते हैं। हरे ऑक्साइड, U_3O_8, और कार्बन के मिश्रण पर क्लोरीन प्रवाहित करने पर **यूरेनस क्लोराइड**, UCl_4, बनता है—

$$U_3O_8 + 8C + 6Cl_2 = 3UCl_4 + 8CO$$

इसके सुन्दर हरे अष्टफलकीय मणिभ होते हैं। पानी में यह अच्छी तरह विलेय है। यह प्रबल अपचायक है।

क्लोरीन और यूरेनस क्लोराइड के योग से **पंचक्लोराइड**, UCl_5, बनता है जिसके हरे मणिभ सुई की आकृति के होते हैं। यूरेनस क्लोराइड को हाइड्रोजन से अपचित करने पर यूरेनियम त्रिक्लोराइड, UCl_3, बनता है।

यूरेनियम द्विऑक्साइड, UO_2, को शुष्क क्लोरीन के प्रवाह में रक्त ताप तक गरम करने पर **यूरेनिल क्लोराइड**, UO_2Cl_2, बनता है, जिसके जलग्राही पीले मणिभ होते हैं। यह द्विगुण लवण जैसे $2KCl.UO_2Cl_2.2H_2O$, भी बनाता है।

यूरेनियम ब्रोमाइड UBr_3, UBr_4 और यूरेनिल ब्रोमाइड, UO_2Br_2 और आयोडाइड, UI_4 और UO_2I_2, भी ज्ञात हैं।

सलफाइड—यूरेनिल नाइट्रेट के विलयन में अमोनियम सलफाइड डालने पर **यूरेनिल सलफाइड**, UO_2S, का गहरा भूरा अवक्षेप आता है। यह अम्ल में विलेय है।

सलफेट—यूरेनियम के हरे ऑक्साइड, U_3O_8, को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर एलकोहल मिलाने पर अष्टफलकीय **यूरेनस सलफेट**, $U(SO_4)_2$, बनता है जिसमें पानी के ६ अणु तक होते हैं।

यूरेनिल नाइट्रेट को सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यूरेनिल सलफेट, $UO_2.SO_4, 3H_2O$, बनता है जिसके पीले-हरे रंग के मणिभ होते हैं।

नाइट्रेट—साधारणतया जिसे यूरेनियम नाइट्रेट कहा जाता है वह **यूरेनिल नाइट्रेट**, $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$, है। यह यूरेनियम का सबसे प्रसिद्ध लवण है। यूरेनियम के किसी भी ऑक्साइड, को नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है। इसके नीबू के रंग के पीले मणिभ होते हैं। यह जलग्राही और पानी में विलेय हैं। इनमें सुन्दर आभा होती है।

नाइट्राइड और कार्बाइड—यूरेनियम १०००° पर नाइट्रोजन से युक्त होकर **नाइट्राइड**, U_3N_4, देता है। यह यूरेनियम कार्बाइड और अमोनिया के योग से भी बनता है।

यूरेनियम धातु कार्बन से आसानी से युक्त होकर **कार्बाइड**, UC_2, देती है। इसमें धातु की-सी चमक होती है। आग लगाने पर यह जल उठता है। ३७०° पर ऑक्सीजन में जलने पर यह U_3O_8 देता है।

कार्बोनेट और ऐसीटेट—सोडियम यूरेनेट में सोडियम बाइकार्बोनेट मिलाने पर यूरेनियम सोडियम कार्बोनेट, $UO_2.CO_3.2Na_2CO_3$, बनता है। सोडियम कार्बोनेट और यूरेनिल ऐसीटेट के योग से भी यह बनता है।

यूरेनिल ऐसीटेट, $UO_2(CH_3COO)_2, 2H_2O$, का महत्व यूरेनिल नाइट्रेट के समान ही है। यह यूरेनिल हाइड्रौक्साइड या ऑक्साइड को ऐसीटिक ऐसिड में घोलने पर बनता है।

प्रश्न

१. क्रोमियम, मॉलिबडीनम, टंग्सटन और यूरेनियम इन चारों की तुलना संक्षेप में करो।
२. क्रोमियम धातु कैसे तैयार करते हैं? इस धातु के गुण लिखो।
३. प्राकृतिक क्रोमाइट अयस्क क्या है? क्रोमाइट अयस्क से पोटैसियम द्विक्रोमेट कैसे तैयार करते हैं? इस यौगिक के प्रमुख गुण और उपयोग बताओ। पोटैसियम द्विक्रोमेट से क्रोम फिटकरी, क्रोमिक ऑक्साइड और पोटैसियम क्रोमेट कैसे तैयार करोगे? (आगरा, १९४२)
४. प्रकृति में क्रोमियम किस रूप में पाया जाता है? इसके अयस्क से $K_2Cr_2O_7$ कैसे तैयार करते हैं? क्रोमियम धातु और क्रोमिल क्लोराइड कैसे बनाते है? क्रोमियम के प्रमुख उपयोग बताओ। (काशी, १९४०)
५. क्रोम-लोह प्रस्तर से आरम्भ करके किस प्रकार (क) $Na_2Cr_2O_7$, (ख) $K_2Cr_2O_7$, (ग) क्रोम फिटकरी, और (घ) क्रोमियम बनाओगे? (प्रयाग, १९४४)
६. पोटैसियम द्विक्रोमेट की (क) सोडियम हाइड्रौक्साइड विलयन, (ख) H_2S, (ग) $AgNO_3$ और (घ) आम्ल हाइड्रोजन परौक्साइड विलयनों के साथ क्या प्रतिक्रियायें होती हैं? (आगरा, १९३४)
७. मॉलिबडीनम धातु मालिबडेनाइट से कैसे तैयार करोगे? इसकी तुलना क्रोमियम धातु से करो।
८. अमोनियम मॉलिबडेट क्या है? फॉस्फेटों की पहिचान में इसका क्या उपयोग है?
९. मॉलिबडीनम के विभिन्न ऑक्साइडों का वर्णन दो। इसका सलफाइड कैसे तैयार करते हैं?
१०. टंग्सटिक ऐसिड कैसे बनाते हैं? टंग्सटन और मॉलिबडीनम के यौगिकों की तुलना करो।
११. पिचब्लैंड और कार्नोटाइट में से यूरेनियम यौगिक कैसे पृथक् करते हैं?
१२. यूरेनिल यौगिकों का सूक्ष्म परिचय दो।

अध्याय २२

सप्तम समूह के तत्त्व—(१) हैलोजन

फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन

[Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine]

आवर्त्त संविभाग के सातवें समूह मुख्यतः अधातु तत्त्व हैं जिनकी संयोज्यता एक है। एक उपसमूह में मैंगनीज़, मैसूरियम और रेनियम नामक तीन धातु तत्त्व भी हैं।

फ्लोरीन—क्लोरीन < मैंगनीज़ —— मैसूरियम —— रैनियम...(क उपसमूह)
—— ब्रोमीन —— आयोडीन ...(ख उपसमूह)

इन तत्वों में से फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन ये चार तत्त्व लवण बनाने के काम में विशेष आते हैं। अतः इन्हें "लवणजन" अथवा **हैलोजन** कहते हैं। हैलोजन शब्द का अर्थ लवण बनानेवाला है।

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—इन तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम नीचे दिया जाता है—

ख-उपसमूह

९ फ्लोरीन (F)— $१s^२. २s^२. २p^५.$

१७ क्लोरीन (Cl)— $१s^२. २s^२. २p^६. ३s^२. ३p^५$

३५ ब्रोमीन (Br)— $१s^२. २s^२. २p^६. ३s^२. ३p^६. ३d^{१०}. ४s^२. ४p^५$

५३ आयोडीन (I)— $१s^२. २s^२. २p^६. ३s^२. ३p^६. ३d^{१०}. ४s^२. ४p^६. ४d^{१०}. ५s^२. ५p^५.$

क-उपसमूह

२५ मैंगनीज़ (Mn)— $१s^२. २s^२. २p^६. ३s^२. ३p^६. ३d^५. ४s^२.$

४३ मैसूरियम (Ma)— $१s^२. २s^२. २p^६. ३s^२. ३p^६. ३d^{१०}. ४s^२. ४p^६. ४d^५. ५s^२.$

७५ रैनियम (Re)— $१s^२. २s^२. २p^६. ३s^२. ३p^६. ३d^{१०}. ४s^२. ४p^६. ४d^{१०}. ४f^{१४}, ५s^२. ५p^६. ५d^५. ६s^२$

इस ऋणाणु उपक्रम के देखने से स्पष्ट है कि बाह्यतम कक्ष में सभी हैलोजन तत्त्वों में ऋणाणुओं की $s^2 p^5$ स्थिति हैं। एक ऋणाणु और लेकर यह कक्ष संतृप्त हो जाता है ('पूरे ८ ऋणाणु हो जाते हैं)। यह या तो शून्य समूह के तत्त्वों में होता है, अथवा हैलाइड आयनों में—

[१s². २s². २p⁶]←[१s². २s². २p⁵]→[१s². २s². २p⁶]⁻
नेओन फ्लोरीन फ्लोराइड आयन, F^-

[२, ८, ८]← [२, ८, ७]→ [२, ८, ८]⁻
आर्गन क्लोरीन क्लोराइड आयन Cl^-

क- उपसमूह के तत्त्व मैंगनीज़, मैसूरियम और रेनियम हैलोजनों से सर्वथा भिन्न हैं। इनके बाह्यतम कक्ष में s^2 ऋणाणु हैं, अतः स्थायी यौगिकों में इनकी संयोज्यता दो है (**मैंगनस सल्फेट** आदि में)। बाह्यतम कक्ष से पूर्व के उपकक्ष में $s^2.p^6.d^5$. स्थिति है जिसमें d की स्थिति संतृप्त नहीं है।

मैंगनीज़ और हैलोजनों में भी थोड़ी सी समानता की झलक मिल जाती है। पर यह अपवादरूप से ही समझनी चाहिये। मैंगनीज़ के उच्चतम ऑक्साइड, Mn_2O_7, में इसकी संयोज्यता ७ है. इसी प्रकार क्लोरीन का उच्चतम ऑक्साइड, Cl_2O_7, भी ज्ञात है जिसमें संयोज्यता ७ है। आयोडीन का भी एक ऑक्साइड I_2O_7 है। मैंगनीज़ के परमैंगनिक ऐसिड का लवण परमैंगनेट, $KMnO_4$, पोटैसियम परक्लोरेट $KClO_4$ का समरूप है। रजत परक्लोरेट और रजत परमैंगनेट दोनों ही पानी में बहुत कम विलेय हैं।

लवणजन तत्त्वों की समानतायें—सप्तम समूह में फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन ये चार लवणजन तत्त्व हैं। इनमें से फ्लोरीन और क्लोरीन तो साधारण तापक्रम पर गैस हैं, पर ब्रोमीन धूमवान द्रव है और आयोडीन वाष्पशील ठोस पदार्थ है।

फ्लोरीन का रंग हलका पीला, क्लोरीन का पीत-हरा, ब्रोमीन का लाल-भूरा और आयोडीन का चटक बैंजनी है।

नीचे की सारणी में हैलोजन तत्त्वों के भौतिक गुण दिये जाते हैं—

परमाणु संख्या	तत्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
९	फ्लोरीन	F	१६·०	१·११/-१८७°	–२२३°	–१८७°	– –
१७	क्लोरीन	Cl	३५·४६	२·४६/०°	-१००·६°	–३४·५°	०·२२६
३५	ब्रोमीन	Br	७६·६२	३·१०२/२५°	–७·२°	५८·८°	०·१०७
५३	आयोडीन	I	१२६·६३	४·६५	११३·५°	१८४·४°	०·०५४

इस सारणी से स्पष्ट है कि इस श्रेणी में ज्यों ज्यों परमाणुभार बढ़ता जाता है, तत्त्वों के घनत्व बढ़ते जाते हैं और द्रवणांक और क्वथनांक भी ऊँचे होते जाते हैं। पर आपेक्षिक ताप क्रमशः कम होता जाता है।

नीचे हम इन तत्त्वों के परमाणुव्यासार्ध और आयनिक व्यासार्ध देते हैं–

तत्व	परमाणु व्यासार्ध (१०⁻⁸ से० मी०)	आयनिक व्यासार्ध (१०⁻⁸ से० मी०)	
		वास्तविक	व्यावहारिक
फ्लोरीन	०·६६	०·७४	१·३३
क्लोरीन	१·०७	०·६५	१·८१
ब्रोमीन	१·१६	१·०२	१·६६
आयोडीन	१·३६	१·१२	२·२०

इससे स्पष्ट है कि ज्यों ज्यों परमाणुभार बढ़ता जाता है, परमाणुओं का व्यासार्ध और उनकी आयनों का व्यासार्ध भी बढ़ता जाता है। व्यासार्ध के बढ़ने का एक प्रभाव यह पड़ता है कि बाह्यतम कक्ष के ऋणाणु धनात्मक केन्द्र से दूर पहुँच जाते हैं, अतः उनका परस्पर आकर्षण कम पड़ जाता है। इसके अनुसार ही हम देखते हैं कि फ्लोराइड आयन, F^-, अधिकतम स्थायी है, पर आयोडाइड आयन, I^-, जल्दी से उपचित होकर मुक्त आयोडीन देता है।

हैलोजन तत्वों की क्रमशः गुणवृद्धि निम्न प्रकार भी देखी जा सकती है। पोटैसियम फ्लोराइड ($\frac{1}{2}K_2F_2$) का रचना-ताप (heat of formation) ११८ बृहद्केलॉरी है, पोटैसियम क्लोराइड (KCl) का १०४·३; पोटैसियम ब्रोमाइड (KBr) का ९५·१ और पोटैसियम आयोडाइड (KI) का ८०·१ है। इससे स्पष्ट है कि ज्यों ज्यों परमाणुभार बढ़ता है, रचना-ताप

कम होता जाता है, जिससे यह प्रत्यक्ष है कि फ्लोरीन की क्रियाशीलता सबसे अधिक और आयोडीन की सब से कम है।

स्थापन प्रतिक्रियाओं से भी यह बात स्पष्ट होती है। किसी ब्रोमाइड या आयोडाइड में क्लोरीन गैस मिलायी जाय, तो यह ब्रोमीन और आयोडीन दोनों को स्थापित कर देगी, पर क्लोरीन गैस फ्लोराइडों में से फ्लोरीन को मुक्त नहीं कर पाती। ब्रोमीन गैस आयोडाइड के आयोडीन को स्थापित कर सकती है पर अन्य हैलाइडों पर इसका असर नहीं होता। फ्लोरीन गैस तो क्लोराइडों के क्लोरीन को भी स्थापित कर देती है।

हाइड्रोजन के योग से ये हैलोजन हाइड्र-ऐसिड बनाते हैं। फ्लोरीन तो अंधेरे में भी उग्रता के साथ हाइड्रोजन से संयुक्त होकर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड देता है। हाइड्रोजन के प्रति इसका इतना स्नेह है कि यह पानी का हाइड्रोजन भी ले लेता है—

$$3F_2 + 3H_2O = 3H_2F_2 + O_3$$

क्लोरीन हाइड्रोजन के साथ प्रकाश में (अथवा गरम करने पर) संयुक्त होता है, ब्रोमीन के साथ यह प्रतिक्रिया धीरे धीरे होती है। हाइड्रोजन और आयोडीन के बीच में प्रतिक्रिया तो उत्क्रमणीय है, और कभी पूरी तरह से सम्पादित नहीं होती—

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

इन प्रतिक्रियाओं में जो ताप उत्पन्न होता है, उससे भी यह स्पष्ट है कि फ्लोरीन सबसे अधिक क्रियाशील है—

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}F_2 = HF + ३८\cdot५ \text{ बृहद् केलॉरी}$$
$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl + २२\cdot० \quad ,,$$
$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 = HBr + १२\cdot१ \quad ,,$$
$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI - ६\cdot०४ \quad ,,$$

हाइड्रोजन और आयोडीन वाली प्रतिक्रिया में ताप का विसर्जन नहीं, बल्कि शोषण होता है।

वस्तुतः ऐसिडों की इस श्रेणी में हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड अपवाद है। ८०° के नीचे गैस अवस्था में भी इसका सूत्र HF नहीं, प्रत्युत H_2F_2 है। यह दो श्रेणियों के लवण, KHF_2 और K_2F_2 देता है। इसीलिये इसका क्वथनांकों की श्रेणी में अपवाद है—

ऐसिड	H_2F_2	HCl	HBr	HI
क्वथनांक	१९·४°	−८३°	−६७·५°	−३५·५°

जस्ता और मेगनीशियम इसी अपवाद के कारण हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड से उस उग्रता से प्रतिक्रियायें नहीं करते (हाइड्रोजन उतने वेग से नहीं निकलता) जितना कि अन्य हाइड्रोजन-ऐसिडों के साथ।

फ्लोरीन ऑक्सीजन के साथ F_2O और F_2O_2 यौगिक देता तो है पर ये उतने स्थायी नहीं हैं जितने कि अन्य हैलोजनों के ऑक्साइड, फ्लोरीन का ऑक्सि-ऐसिड तो संदिग्ध ही है।

तत्व	ऑक्सि-यौगिक
F	NF_2O, F_2O_2
Cl	Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6, Cl_2O_7 $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$
Br	Br_2O, BrO_2 $HBrO$, $HBrO_3$
I	I_2O_4, I_2O_5, I_4O_9 HIO, HIO_3, H_5IO_6

हैलोजनों के परस्पर यौगिक (अन्तर-हैलोजन यौगिक)—गैसावस्था में अथवा द्रव और विलयनावस्था में भी कई हैलोजन संयुक्त होकर अन्तर-हैलोजन यौगिक बनाते हैं। इन कुछ यौगिकों के क्वथनांक और द्रवणांक नीचे दिये जाते हैं—

यौगिक	क्वथनांक	द्रवणांक
IF_5	९७°	−८°
IF_7	६°	४·५°
ICl_3	?	१०१°।१६ वायुमंडल
ICl	९७·४°	२७·२° (ऐलफा)
IBr	११६°	३६°
BrF	२०°	−३३°
BrF_3	१२७°	८·८°
BrF_5	४०·५°	−६१·३°
$BrCl$	५°	−६६°३
ClF	−१००°	−१५६°
ClF_3	१३°	−८३°

क्लोरीन और फ्लोरीन को साथ साथ गरम करने पर क्लोरीन फ्लोराइड बनते हैं। ClF और ClF_3 दोनों नीरंग गैसें हैं। आयोडाइड को क्लोरीन से अपचित करने पर आयोडीन क्लोराइड, ICl, और ICl_3, बनते हैं—

$$HI + 2Cl_2 = HCl + ICl_3$$
$$HI + Cl_2 = HCl + ICl$$

आयोडेट, हाइड्रोआयोडिक ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से भी आयोडीन क्लोराइड बनता है—

$$2HI + HIO_3 + 3HCl = 3ICl + 3H_2O$$

ये क्लोराइड ठोस पदार्थ हैं। आयोडीन त्रिक्लोराइड, ICl_3, के सुई के से रवों का रंग नीबू या नारंगी के रंग सा होता है। ये रवे जलग्राही हैं। दोनों का पानी के योग से विच्छेदन निम्न प्रकार होता है—

$$ICl + H_2O \rightleftharpoons HIO + HCl$$
$$\left.\begin{array}{l} ICl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons I(OH)_3 + 3HCl \\ 2I(OH)_3 \rightarrow HIO_3 + HIO + 2H_2O \end{array}\right\}$$

आयोडीन और फ्लोरीन के योग से अधिकतर पंचफ्लोराइड, IF_5, बनता है। ऊँचे तापक्रम पर सप्तफ्लोराइड, IF_7, भी बनता है। पंचफ्लोराइड ५००° पर भी स्थायी है। यह नीरंग धूमवान द्रव है। यह जल के योग से क्रमशः IOF_3, IO_2F और I_2O_5 देता है—

$$IF_5 + H_2O = IOF_3 + 2HF$$
$$IOF_3 + H_2O = IO_2F + 2HF$$
$$2IO_2F + H_2O = I_2O_5 + 2HF$$

फ्लोरीन, F

[Fluorine]

फ्लोरीन कुछ फ्लोरस्पारों में मुक्त अवस्था में भी पाया जाता है, पर अधिकतर यह फ्लोराइड के रूप में ही मिलता है। फ्लोराइडों में से **फ्लोरस्पार,** CaF_2, और **क्रायोलाइट,** $3NaF.\ AlF_3$, सबसे अधिक प्रसिद्ध हैं। फ्लोरस्पार के मणिभ घनाकृतिक या अष्टफलकीय पाये जाते हैं। ये नीरंग पारदर्शक रवे प्रकाश पड़ने पर नीले से दमकने लगते हैं। इस दृश्य को **फ्लोरेसेंस** कहते हैं।

फ्लोरस्पार से परिचय तो पुराना है, पर इसका संगठन बहुत दिनों तक लोगों को ज्ञात न था। सन् १६७० के लगभग नूरेमबर्ग के श्वानहार्ट (Schwanhardt) ने यह उल्लेख किया कि कुछ द्रवों के साथ फ्लोरस्पार काँच पर निशान डालता है। कहा जाता है कि किसी काँच के कारखाने में काम करने वाले एक अंग्रेज़ ने पहली बार १७२० के निकट हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड बनाया था। सन् १७७१ में शीले (Scheele) ने यह दिखाया कि फ्लोरस्पार एक विचित्र ऐसिड का कैलसियम लवण है। शीले ने इस विचित्र ऐसिड को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ फ्लोरस्पार का स्रवण (काँच के भभके में) करके तैयार किया था—

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F_2 \uparrow$$

शीले ने यह भी देखा कि काँच का भभका बुरी तरह से खरूँच गया है। उसे एक ऐसी गैस भी मिली जो पानी के योग से जिलेटिनस सिलिका देती थी।

सन् १७८१ में मेयर (Meyer) ने और १७८३ में वेंज़ल (Wenzel) ने लोहे और सीसे के भभकों का उपयोग करके हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का शुद्ध विलयन तैयार किया। सन् १७८६ में शीले ने इसे बनाने में वंग के भभके का प्रयोग किया। सन् १८०६ में गे-लूज़ाक (Gay Lussac) और थेनार्ड (Thenard) ने यह विचार प्रस्तुत किया कि यह ऐसिड किसी अज्ञात मूल का ऑक्साइड है। सन् १८१० में एम्पीयर (Ampere) ने कहा कि यह हाइड्रोजन और किसी अज्ञात तत्त्व का उसी प्रकार यौगिक है जैसे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड। फ्लोरस्पार नाम पर इस अज्ञात तत्त्व का नाम एम्पीयर ने फ्लोरीन रक्खा, और इस प्रकार फ्लोरस्पार को कैलसियम फ्लोराइड, CaF_2, माना गया। सन् १८८६ में मोयसाँ (Moissan) ने शुद्ध फ्लोरीन तत्त्व की प्राप्ति की।

फ्लोरीन की प्राप्ति—(१) फ्लोरीन तत्त्व को यौगिकों में से पृथक् करना बहुत दिनों तक दुष्कर प्रयास रहा। डेवी, फ्रेमी (Fremy), निकेलेस (Nickles) आदि अनेक व्यक्तियों के प्रयत्न असफल रहे। हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड विषैला होता है, अतः इस प्रयास में कई रसज्ञों की जान भी चली गयी। प्लैटिनम पात्रों के उपयोग करने पर चोकोलेटी रंग का चूर्ण, PtF_4 मिलता था और यदि कार्बन के पात्रों का प्रयोग किया जाय तो गैसीय फ्लोराइड, CF_4, बनता था। हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के हलके विलयन

के विद्युत्-विच्छेदन द्वारा फ्लोरीन नहीं प्राप्त किया जा सका क्योंकि विद्युत्-द्वारों पर केवल ऑक्सीजन और हाइड्रोजन गैसें ही मिलती थीं—

$$H_2F_2$$

$$\uparrow H_2 \leftarrow 2H^+ \qquad F^- \rightarrow F_2 + H_2O \rightarrow 2H_2F_2 + O_2\uparrow$$

निर्जल ऐसिड का विद्युत्-विच्छेदन हो नहीं सकता था क्योंकि यह बिजली का चालक न था।

चित्र १२५—मोयसाँ का फ्लोरीन बनाने का उपकरण

मोयसाँ ने अनेक प्रयोगों के अनन्तर यह देखा कि यदि निर्जल हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लोराइड, KHF_2, घोला जाय, तो यह बिजली का चालक हो जाता है। यदि इस विलयन का विद्युत् विच्छेदन एक प्लैटिनम-इरीडियम की बनी चुम्बि-नली (U) में प्लैटिनम-इरीडियम मिश्रधातु के विद्युत-द्वारों के साथ किया जाय, और तापक्रम बहुत नीचा रक्खा जाय (जिससे धातु पर ऐसिड द्वारा न्यूनतम खरोंच पड़े), तो कैथोड पर हाइड्रोजन निकलता है, और ऐनोड पर फ्लोरीन।

$$KHF_2 + H_2F_2$$

$$H_2 \leftarrow 2H^+ \qquad 2F^- \rightarrow F_2$$

$$H_2F_2 + H_2 \leftarrow 2K + 2HF \leftarrow + K^+$$

कैथोड पर ऐनोड पर

सन् १८६६ में मोयसाँ ने यह देखा कि प्लैटिनम-इरीडियम की नली के स्थान में ताँबे की नली का प्रयोग करना सस्ता पड़ेगा (ताँबे पर फ्लोराइड की एक बार पतली सी तह जम जाती है, यह शेष ताँबे का संरक्षण करती है)। हाँ विद्युत् द्वार तो प्लैटिनम-इरीडियम मिश्रधातु के ही लेने होंगे।

चित्र १२६—फ्लोरीन बनाना

मोयसाँ के उपकरण का चित्र यहाँ दिया गया है। इसमें चुल्लि-नली ३०० c.c. समाई की है। इसमें ६० ग्राम पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लोराइड, और २०० c.c. निर्जल हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड लिया गया। विद्युत् द्वारों के अवरोधन (insulation) के लिए फ्लोरस्पार की डाटें लाख द्वारा लगायी गयीं। चुल्लि-नली को मेथिल क्लोराइड के द्रव में (जिसका क्वथनांक २३° है) रक्खा गया। ५० वोल्ट पर बिजली प्रवाहित की गयी। ऐनोड पर जो फ्लोरीन निकला उसे प्लैटिनम या ताँबे की कुंडली में होकर प्रवाहित किया गया। यह कुंडली भी मेथिल क्लोराइड द्वारा ठंढी की गयी थी।

(२) गलाये गये पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लोराइड, KHF_2, या $NaHF_2$ के विद्युत्-विच्छेदन से (ताँबे के पात्र में) भी फ्लोरीन मिल सकता है। ताँबे का पात्र ही कैथोड का काम कर सकता है। ऐनोड कार्बन का लिया जा सकता है जिसे छेददार ताँबे के पत्र से ढका रखते हैं।

(३) आजकल V-आकार की २ इंच व्यास की ताँबे की नली में जिसमें ताँबे की टोपियाँ सिरों पर लगी होती हैं, फ्लोरीन तैयार किया जा सकता है। विद्युत्-द्वार ग्रेफाइट के (३००×५ मि. मी.) होते हैं जो टोपियों में लगे होते हैं। इन द्वारों को टोपी में लगाने के लिये बेकेलाइट सीमेंट (३००° तक तपायी) का प्रयोग करते हैं। १२-१८ वोल्ट पर ५-१० ऐम्पीयर की धारा से विद्युत् विच्छेदन किया जाता है।

फ्लोरीन गैस के साथ जो हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड की वाष्पें आयी हों उन्हें सोडियम फ्लोराइड से भरी चुल्लि-नलियों में सोख लिया जाता है—

$$NaF + HF = NaHF_2$$

फ्लोरीन के गुण—यह हलके से पीत-हरे रंग की गैस है। इसकी तीक्ष्ण गन्ध क्लोरीन से मिलती जुलती है। फ्लोरीन गैस मोयसाँ और डीवार(Dewar)

ने द्रव वायु द्वारा द्रवीभूत की थी। द्रव फ्लोरीन का क्वथनांक –१८४° है। फ्लोरीन के वाष्प-घनत्व के आधार पर इसके अणु का सूत्र F_2 ठहरता है।

ठोस फ्लोरीन का द्रवणांक –२३३° है, इसमें पीला रंग होता है, पर –२५२° तक ठंडे किये जाने पर यह नीरंग हो जाता है।

फ्लोरीन लगभग सभी पदार्थों से सीधे ही संयुक्त हो सकता है; हाँ, नाइट्रोजन और ऑक्सीजन से सीधे संयुक्त नहीं होता। अँधेरे में ही हाइड्रोजन के साथ विस्फुटित होकर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड देता है। कोयला भी इस गैस में स्वतः जल उठता है। ब्रोमीन और आयोडीन भी इस गैस में जलते हैं। गन्धक, सेलीनियम, टेल्यूरियम, फॉसफोरस, आर्सेनिक, सिलिकन और बोरन तो जलते ही हैं। इन प्रतिक्रियाओं में उच्चतम संयोज्यता वाले फ्लोराइड, जैसे CF_4, SF_6, PF_5, SiF_4, बनते हैं। अधिकांश धातुयें तो साधारण ठंडे तापक्रम पर ही इस गैस के साथ प्रतिक्रियायें करती हैं, और फ्लोराइड CuF, FeF_3, PtF_4, आदि बनते हैं।

पानी के साथ फ्लोरीन की प्रतिक्रिया होकर ऑक्सीजन और ओज़ोन दोनों मिलते हैं—

$$2F_2 + 2H_2O = 2H_2F_2 + O_2$$
$$3F_2 + 3H_2O = 3H_2F_2 + O_3$$

सभी कार्बनिक यौगिक फ्लोरीन गैस में डालने पर जल उठते हैं, और प्रतिक्रिया में कार्बन चतुःफ्लोराइड, CF_4, हाइड्रोजन फ्लोराइड और ऑक्सीजन बनते हैं—

$$C_6H_{12}O_6 + 18F_2 = 6CF_4 + 6H_2F_2 + 3O_2$$

अगर फ्लोरीन में हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड बिलकुल न हो, तो इसका काँच पर असर नहीं होता (द्रव वायु द्वारा ठंडा करके ऐसिड अलग किया जा सकता है)। किसी क्लोराइड में फ्लोरीन मिलाने पर फ्लोराइड बन जायगा और क्लोरीन मुक्त हो जायगा—

$$2NaCl + F_2 = 2NaF + Cl_2$$
$$CCl_4 + 2F_2 = CF_4 + 2Cl_2$$

फ्लोरीन प्रबल उपचायक पदार्थ है। जलीय विलयन में इसे प्रवाहित

करने पर जो ऑक्सीजन मुक्त होता है वह अत्यन्त क्रियावान् है। यह पोटैसियम क्लोरेट, $KClO_3$, को पोटैसियम परक्लोरेट, $KClO_4$, में परिणत करता है।

पोटैसियम आयोडेट, KIO_3, और फ्लोरीन के योग से फ्लोरि-आयोडेट, $KIO_2(F_2)$ बनता है, जिसमें एक ऑक्सीजन परमाणु दो फ्लोरीन परमाणुओं द्वारा स्थापित हो गया है। इस प्रकार का स्थापन नायोबेट और टैंटेलेटों में भी होता है।

हाइड्रोजन फ्लोराइड या हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड, H_2F_2—(१) यह अँधेरे में ही हाइड्रोजन और फ्लोरीन के योग से बनता है—

$$H_2 + F_2 = H_2F_2$$

(२) पोटैसियम या सोडियम हाइड्रोजन फ्लोराइड को गरम करने पर भी यह बनता है—

$$2KHF_2 = 2KF + H_2F_2$$

अच्छी तरह निर्जल किये गये लवण को ताँबे या प्लैटिनम के भभकों में गरम करते हैं।

(३) अधिकतर यह फ्लोरस्पार, CaF_2, को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करके बनाया जाता है—

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F_2$$

इस काम के लिए सीसे के बने भभकों का प्रयोग करते हैं, और रेणुऊष्मक पर गरम करते हैं। जो वाष्पें निकलें उन्हें पानी में घोल लेते हैं। यह ऐसिड काँच को बहुत खरोचता है, अतः इसे मोम की या गटापार्चा की बोतलों में रक्खा जाता है।

बाजार में जो ऐसिड बिकता है वह ४० प्रतिशत विलयन है। इसका घनत्व १·३० है। काँच के ऊपर निशान लगाने या लिखने में इसका प्रयोग होता है। काँच के ऊपर पहले पिघला कर मोम लगाते हैं। मोम जब सूख जाय, तो इस पर सुई से खरोंच कर लिखते हैं। अब इस पर यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड (या पिसे फ्लोरस्पार और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का मिश्रण) लगाया जाय, तो खुरचे स्थान पर लिखावट पक्की हो जाती है। थोड़ी देर के बाद मोम को गरमा कर अलग कर लेते हैं।

हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड नीरंग धूमवान् द्रव है जिसका क्वथनांक १९·५° है। यह ऐसिड परम विषैला है। इसका वाष्पघनत्व १९·६ है, अतः

अणुभार ३९·२ हुआ। इस आधार पर इसका सूत्र H_2F_2 ठहरता है जिससे स्पष्ट है कि यह ऐसिड द्विभास्मिक अम्ल है। अतः यह दो प्रकार के लवण देता है—K_2F_2 और ऐसिड फ्लोराइड KHF_2, (फ्रेमी लवण—Fremy's salt)।

हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के विलयन को स्रवण करें तो ३७ प्रतिशत यह यह ऐसिड सान्द्र किया जा सकता है, अधिक नहीं। ३७ प्रतिशत सान्द्रता का ऐसिड १२०° पर उबलता है, और इसकी वाष्प में पानी और ऐसिड का जो अनुपात होता है, वही अनुपात विलयन में भी होता है (अतः यह समक्वाथी मिश्रण है)।

पानी, H_2O और हाइड्रोजन सलफाइड, H_2S में जो संबंध है वही हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में है। पानी के अणु गुणित $(H_2O)_x$ होते हैं, और हाइड्रोजन सलफाइड के नहीं; इसी प्रकार हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का अणु गुणित, $(HF)_2$, है पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का नहीं। जैसे पानी का क्वथनांक हाइड्रोजन सलफाइड के क्वथनांक से कहीं अधिक है, वैसे ही हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का क्वथनांक (१९·५°) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के क्वथनांक (−८५°) से कहीं अधिक है। हाइड्रोजन फ्लोराइड और पानी दोनों अच्छे विलायक हैं, और लवण इनमें घुल कर अच्छी तरह आयन देते हैं। सोडियम ऑक्साइड और सोडियम फ्लोराइड के प्रति पानी और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड की निम्न प्रतिक्रियायें भी इसी प्रकार की समानता प्रदर्शित करती हैं—

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

$$Na_2F_2 + H_2F_2 = 2NaF_2H$$

हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड निर्बल अम्ल है। इसका विद्युत्-विच्छेदन अधिक नहीं होता, पर फिर भी यह ऐसीटिक ऐसिड की अपेक्षा प्रबल है। (फॉसफोरिक और सलफ्यूरिक ऐसिडों की अपेक्षा निर्बल है)।

इस ऐसिड का विलयन धातुओं के साथ उग्र प्रतिक्रियायें देता है। बहुधा फ्लोराइड बनते हैं—

$$Fe + 2HF = FeF_2 + H_2$$

राजसी धातुओं पर इसका असर बहुत कम होता है। इसके जलीय विलयन का गटापार्चा पर असर नहीं होता, पर निर्बल शुद्ध अम्ल इसको

खरोंच डालता है । शुद्ध ऐसिड और इसकी वाष्पें परम विषैली हैं । ठंढे निर्जल ऐसिड का अधिकांश धातुओं पर कोई असर नहीं होता ।

हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और सिलिका, SiO_2, की प्रतिक्रिया सबसे अधिक महत्त्व की है । सान्द्र हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और बालू (SiO_2) के योग से सिलिकन फ्लोराइड बनता है—

$$SiO_2 + 2H_2F_2 \rightleftharpoons SiF_4 + 2H_2O$$

यह पानी के योग से हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड और जिलेटिनस (श्लिष) सिलिसिक ऐसिड देता है ।

$$3SiF_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2H_2SiF_6$$

यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का आधिक्य हो तो सिलिकन फ्लोराइड गैस निकलने नहीं पाती । यह हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड बन जाती है—

$$SiF_4 + H_2F_2 = H_2SiF_6$$

काँच पर भी प्रतिक्रिया इसी प्रकार की होती है । साधारण काँच सोडियम-कैलसियम सिलिकेट, $Na_2SiO_3 + CaSiO_3$, है । सान्द्र ऐसिड के साथ यह सिलिकन फ्लोराइड आदि देता है—

$$CaSiO_3 + 3H_2F_2 = CaF_2 + SiF_4 + 3H_2O$$
$$Na_2SiO_3 + 3H_2F_2 = 2NaF + SiF_4 + 3H_2O$$

पर यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के विलयन का उपयोग किया जाय तो सिलिकोफ्लोराइड बनते हैं—

$$CaSiO_3 + 3H_2F_2 = CaSiF_6 + 3H_2O$$
$$Na_2SiO_3 + 3H_2F_2 = Na_2SiF_6 + 3H_2O$$

फ्लोरीन ऑक्साइड—तीन फ्लोरीन ऑक्साइड, F_2O, FO और F_2O_2 ज्ञात हैं । यदि कास्टिक सोडा के २ प्रतिशत विलयन में फ्लोरीन गैस बुदबुदायी जाय, तो एक गैस निकलेगी जिसमें ७० प्रतिशत फ्लोरीन ऑक्साइड, F_2O, है—

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + F_2O + H_2O$$

क्लोरीन और कॉस्टिक सोडा की प्रतिक्रिया से सोडियम हाइपोक्लोराइट बनता है, पर यह प्रतिक्रिया भिन्न है । कोई भी हाइपोफ्लोराइट यौगिक ज्ञात नहीं है ।

फ्लोरीन ऑक्साइड गैस है, जिसमें फ्लोरीन की सी ही तीक्ष्ण गन्ध है। यह पानी में बहुत कम घुलता है। यह पानी या काँच के योग से विभक्त नहीं होता। कास्टिक पोटाश के योग से यह धीरे धीरे ऑक्सीजन देता है—

$$F_2O + 2KOH = 2KF + H_2O + O_2$$

इस प्रकार यह प्रबल उपचायक है।

द्विफ्लोरीन द्विऑक्साइड, F_2O_2 —यदि फ्लोरीन और ऑक्सीजन का मिश्रण १५–२० मि०मी० दाब पर लिया जाय और द्रव वायु से ठंढा करके इसमें विद्युत विसर्ग प्रवाहित किया जाय तो यह ऑक्साइड मिलता है। यह भूरी गैस है। यदि तापक्रम –१००° से ऊँचा हुआ, तो यह ऑक्सीजन और फ्लोरीन में विभक्त हो जाता है।

फ्लोराइडों की पहिचान—यद्यपि अन्य रजत हैलाइड अविलेय हैं, पर रजत फ्लोराइड विलेय है। इसी प्रकार यद्यपि अन्य कैलसियम हैलाइड विलेय हैं, कैलसियम फ्लोराइड अविलेय है। यदि किसी फ्लोराइड के चूर्ण में थोड़ी सी बालू मिला कर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय तो मिश्रण कुछ लिलहा सा हो जायगा। जो वाष्पें गरम करने पर निकलें, उनमें पानी से भीगी काँच की छड़ रक्खो। इस छड़ पर जहाँ पानी की बूँद होगी, वहाँ सफेद लुआबदार सिलिसिक ऐसिड का अवक्षेप बन जायगा।

फ्लोरेट—सोडियम हाइड्रोक्साइड और सोडियम फ्लोराइड के मिश्रण को गला कर यदि इसका विद्युत् विच्छेदन करें, तो एक पदार्थ मिलता है जिसे फ्लोरेट, $NaFO_3$, मानते हैं। इसी प्रकार रजत फ्लोरेट, $AgFO_3$, भी प्राप्त किया गया है। ये फ्लोरेट प्रबल उपचायक पदार्थ हैं।

क्लोरीन, Cl

[Chlorine]

सन् १६५८ की बात है कि ग्लोबर (Glauber) ने साधारण नमक को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ स्रवित किया। ऐसा करने पर उसे सफेद धुआँ मिला जो पानी में विलेय था। इसका विलयन आम्ल था। इसे "स्पिरिट आव् साल्ट" अथवा नमक का तेज़ाब नाम दिया गया। भभके में जो पदार्थ बचा उसके मणिभीकरण से जो लवण मिला उसे ग्लौबर का लवण अब तक कहा जाता है।

सन् १७७२ में प्रीस्टले (Priestley) ने भी इस गैस की (जो सलफ्यूरिक ऐसिड और नमक को गरम करने पर मिली थी) मीमांसा की। उसने कहा है कि यह गैस पारे के ऊपर इकट्ठा की जा सकती है, और यह स्थायी गैस है। परन्तु यह गैस पानी में बहुत विलेय है। घुल कर जो तेज़ाब बनता है, उसका नाम मेराइन ऐसिड या म्यूरियेटिक ऐसिड रक्खा। लेटिन में म्यूरिया का अर्थ नमक है।

यह वह युग था जब कि प्रत्येक ऐसिड में ऑक्सीजन का होना अनिवार्य्य समझा जाता था ("ऑक्सीजन" शब्द का अर्थ ही "अम्लोत्पादक" है)। इस आधार पर लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने भी यह धारणा प्रस्तुत की कि इस नमक के तेज़ाब में ऑक्सीजन अवश्य है।

सन् १७७४ में शीले (Scheele) ने मैंगनीज़ के काले ऑक्साइड पर म्यूरियेटिक ऐसिड (नमक के तेज़ाब) की प्रतिक्रिया देखी। उसने यह देखा कि मैंगनीज़ ऑक्साइड ठंढे तेज़ाब में घुल कर गहरे भूरे रंग का विलयन देता है। इसे यदि गरम किया जाय तो हरित-पीत रंग की एक गैस निकलती है। इस गैस में अम्लराज (aqua regia) की सी तीक्ष्ण गन्ध है। यह गैस फूल-पत्तियों के रंग को उड़ा देती है। शीले ने यह समझा कि यह गैस वह म्यूरियेटिक ऐसिड है जिसका फ्लोजिस्टन मैंगनीज़ ने अलग कर दिया है। शीले हाइड्रोजन को फ्लोजिस्टन समझता था। अतः उसका कहना ठीक था कि यह गैस (म्यूरियेटिक ऐसिड—हाइड्रोजन) है।

सन् १७८५ में बर्थोले (Berthollet) ने एक और प्रयोग किया। उसने इस नयी गैस को पानी में घोला, और विलयन को धूप में रक्खा। प्रकाश की प्रतिक्रिया से विलयन में से ऑक्सीजन गैस निकली और विलयन में म्यूरियेटिक ऐसिड बच रहा। अतः भूल से बर्थोले ने यह समझा कि यह गैस म्यूरियेटिक ऐसिड और ऑक्सीजन से बना यौगिक है। उसने इसका नाम **ऑक्सि-म्यूरियेटिक ऐसिड** रक्खा। पर वह इस बात से भी परिचित था कि इस नयी गैस में ऐसिड के कोई लक्षण नहीं हैं।

सन् १८०६ में गेलूज़ाक (Gay Lussac) और थेनार्ड (Thenard) ने यह सिद्ध किया कि म्यूरियेटिक ऐसिड में ऑक्सीजन नहीं है। उन्होंने यह देखा कि यदि कोयले को इस ऐसिड की गैस में रक्तताप तक भी गरम किया जाय तो भी उसका उपचयन नहीं होता। यदि सोडियम को म्यूरियेटिक ऐसिड की गैस में गरम करें तो नमक बनता है, और हाइड्रोजन निकलता है।

अगर यह माना जाय कि यह हाइड्रोजन गैस में युक्त पानी से बना है, तो पानी का शेष ऑक्सीजन भी कहीं होना चाहिये था, पर उस ऑक्सीजन का कहीं पता न चला।

मैंगनीज़ ऑक्साइड और म्यूरियेटिक ऐसिड के योग से जो पीले-हरे रंग की गैस बनी, उसकी विस्तृत परीक्षा सन् १८१० में डेवी (Davy) ने की। उसने इस गैस में कोयले, गन्धक, और अनेक धातुओं को गरम किया। पर उसे कभी कोई ऐसा यौगिक न मिला जिसमें ऑक्सीजन हो। उसने यह प्रस्ताव किया कि यह गैस, जिसका नाम भूल से ऑक्सिम्यूरियेटिक ऐसिड रक्खा गया था, एक तत्त्व है। उसने इसका नाम क्लोरीन रक्खा (ग्रीक भाषा में क्लोरोस का अर्थ पीला-हरा है)। बर्थोले के प्रयोग में जो ऑक्सीजन क्लोरीन गैस के विलयन से मिला था, उसकी प्रतिक्रिया वस्तुतः निम्न प्रकार थी—

$$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$$

थोड़े दिनों तक इस बात पर विवाद चला, पर बाद को यह सबने मान लिया कि यह गैस एक नया तत्त्व "क्लोरीन" है, और नमक के तेज़ाब के संगठन ने यह बात भी सिद्ध कर दी कि तेज़ाबों में ऑक्सीजन का होना अनिवार्य्य नहीं है।

क्लोरीन बनाने की विधि—साधारण नमक सोडियम का क्लोराइड है। सिलवाइन पोटैसियम का क्लोराइड है। कार्नेलाइट, $KCl.MgCl_2.6H_2O$ में भी क्लोराइड हैं। इन्हीं सब खनिजों से क्लोरीन गैस तैयार की जा सकती है।

क्लोरीन बनाने की समस्त विधियाँ दो प्रकार की हैं—

(१) किसी क्लोराइड के विद्युत्विच्छेदन से।

(२) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के उपचयन से।

विद्युत्विच्छेदन से—संसार का आधा क्लोरीन सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से तैयार किया जाता है। सोडियम क्लोराइड के विलयन के विद्युत्विच्छेदन का विवरण सोडियम के अध्याय में दिया जा चुका है—

$$NaCl$$

$$\uparrow H^2 + NaOH \leftarrow H_2O + Na \leftarrow Na^+ \qquad Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2 \uparrow$$

कैथोड पर ऐनोड पर

विद्युत्विच्छेदन द्वारा ऐनोड (धनद्वार) पर क्लोरीन गैस निकलती है। इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में प्रवाहित करके शुष्क कर लेते हैं। या तो कारखानों में वहीं पर क्लोरीन को ब्लीचिंग पाउडर (रंगनाशक या विरंजक चूर्ण) में परिणत कर लेते हैं, अथवा दाब डाल कर इसे द्रवीभूत कर लेते हैं। इस्पात के बेलनों में इस द्रव को भर लेते हैं (शुष्क क्लोरीन का इस्पात पर प्रभाव नहीं पड़ता)।

उपचयन द्वारा क्लोरीन—अनेक प्रतिक्रियायें ऐसी हैं जिनमें हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के उपचयन से क्लोरीन गैस मिलती है। इनमें से कुछ नीचे दी जाती हैं—

(१) हवा के ऑक्सीजन से ताम्रलवण उत्प्रेरक की विद्यमानता में—

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

(२) मैंगनीज़ द्विऑक्साइड द्वारा ऐसिड के उपचयन से—

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

(३) पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा उपचयन करके—

$$16HCl + 2KMnO_4 = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

(४) पोटैसियम द्विक्रोमेट द्वारा उपचयन करके—

$$14HCl + K_2Cr_2O_7 = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2$$

(५) ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण) द्वारा ऐसिड के उपचयन से—

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

वेल्डन विधि (Weldon)—इस विधि में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और **पायरोलूसाइट** (प्राकृतिक मैंगनीज़ द्विऑक्साइड खनिज) की प्रतिक्रिया से क्लोरीन बनाते हैं।—

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

प्रतिक्रिया में जो मैंगनस क्लोराइड बनता है, उसके विलयन को चूने के साथ लोहे के बेलनाकार हौजों में प्रतिकृत करते हैं। गरम मिश्रण में कई घंटे तक हवा प्रवाहित की जाती है। प्रतिक्रिया में जो मैंगनस हाइड्रौक्साइड प्रवाहित होता है, उसका उपचयन होकर फिर मैंगनीज द्विऑक्साइड बन जाता है। यह चूने के योग से कैलसियम मैंगेनाइट देता है—

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2 \downarrow + CaCl_2$$
$$Mn(OH)_2 + O = MnO_2 + H_2O$$
$$MnO_2 + CaO = CaO.\ MnO_2$$
$$2MnO_2 + CaO = CaO.\ 2MnO_2$$

चूने और मैंगनीज़ डिऑक्साइड का मिला हुआ यह कीचड़ फिर क्लोरीन बनाने के काम में आता है—

$$CaO.\ MnO_2 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

इस वेल्डन विधि में दोष यह है कि बहुत सा क्लोरीन कैलसियम क्लोराइड और मैंगनस क्लोराइड बनाने में नष्ट हो जाता है।

डीकेन विधि (Deacon)—इस विधि में हवा और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस का मिश्रण क्यूप्रिक क्लोराइड के ऊपर ४००°–४५०° तापक्रम पर प्रवाहित किया जाता है—

$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$$ –१४,३०० केलारी

कारखानों में वस्तुतः पहले अतिशुद्ध हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में हवा मिला कर २२०° लगभग तक गरम करते हैं। फिर इस मिश्रण को ऊर्ध्व-बेलनों में प्रवाहित करते हैं। इन बेलनों में मिट्टी और क्यूप्रिक क्लोराइड मिला कर बनाये गये गोले होते हैं। जब गैस-मिश्रण इन पर होकर प्रवाहित होता है, तो लगभग ६०% हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड क्लोरीन में परिणत हो जाता है। शेष हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड पानी में प्रवाहित करके दूर कर लिया जाता है। (गरम पानी में क्लोरीन बहुत कम घुलता है, पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड अच्छी तरह घुल जाता है)।

प्रतिक्रियायें संभवतः निम्न प्रकार हैं—

$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$$
$$Cu_2Cl_2 + O = Cu_2OCl_2$$
$$Cu_2OCl_2 + 2HCl = H_2O + CuCl_2$$

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$

इस विधि द्वारा प्राप्त क्लोरीन गैस में ६० प्रतिशत नाइट्रोजन भी मिला होता है, अतः यह साधारणतया द्रवीभूत नहीं की जा सकती। इसका उपयोग विरंजनचूर्ण बनाने में ही किया जा सकता है, यह विधि काफी सस्ती है।

प्रयोगशाला की विधि—(१) प्रयोगशाला में नमक, सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और मैंगनीज द्विऑक्साइड तीनों के मिश्रण को गरम करके क्लोरीन बहुधा तैयार करते हैं—

$$2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$$

(२) मैंगनीज द्विऑक्साइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से भी इसे बना सकते हैं। यह प्रतिक्रिया दो श्रेणियों में होती है। बिना गरम किये पहले मैंगनीज चतुः या त्रिक्लोराइड बनता है—

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$

अथवा $2MnO_2 + 8HCl = 2MnCl_3 + 4H_2O + Cl_2$

यह चतुःक्लोराइड अथवा त्रिक्लोराइड गरम करने पर मैंगनस क्लोराइड देता है—

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

अथवा $2MnCl_3 = 2MnCl_2 + Cl_2$

(३) पोटैसियम परमैंगनेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से शुद्ध क्लोरीन बनता है। मिश्रण को गरम करने की आवश्यकता नहीं है। फ्लास्क में परमैंगनेट लो और थिसेल फनेल से हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालते जाओ। क्लोरीन गैस निकलती रहेगी।

(४) किप-उपकरण में क्लोरीन बनानी हो तो ब्लीचिंग पाउडर (विरंजन चूर्ण) के ढोके लो, और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से प्रतिक्रिया करो।

अन्य विधियाँ—(१) मेगनीशियम क्लोराइड को हवा में गरम किया जाय तो क्लोरीन गैस निकलती है—

$$2MgCl_2 + O_2 = 2MgO + 2Cl_2$$

(२) सोने और प्लैटिनम के क्लोराइड भी गरम करने पर क्लोरीन देते हैं—

$$2AuCl_3 \xrightarrow{१७५^\circ} 2AuCl + 2Cl_2 \xrightarrow{१८०^\circ} 2Au + 3Cl_2$$

$$PtCl_4 \xrightarrow{३७४^\circ} PtCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{५८५^\circ} Pt + 2Cl_2$$

(३) अम्लराज (१ भाग नाइट्रिक ऐसिड और ४ भाग हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के मिश्रण को गरम करने पर भी क्लोरीन निकलता है—

$$3HCl + HNO_3 = 2H_2O + NOCl + Cl_2$$

क्लोरीन के गुण---यह हरे-पीले रंग की गैस है जिसमें तीक्ष्ण और दमघोंट गन्ध होती है। ५०००० भाग हवा में यदि १ भाग क्लोरीन का हो तो यह फेफड़ों पर घातक प्रभाव डालता है। सन् १९१४-१८ के महायुद्ध में इसका उपयोग विषैली गैस के रूप में होता था। इसका घनत्व भी ऊँचा है (हवा की अपेक्षा २.४६ गुना), अतः यह युद्ध के विशेष काम का है। प्रयोगशालाओं में इसे धूम वेश्म (फ्यूमिंग चेम्बर्स) में ही तैयार करना चाहिये।

क्लोरीन गैस प्रबल उपचायक है, और कीटाणुनाशक है। यह गुण संभवतः पानी के योग से हाइपोक्लोरस ऐसिड बनने के कारण है—

$$H_2O + Cl_2 = HClO + HCl$$

क्लोरीन गैस केवल दाब बढ़ा कर अथवा केवल ठंढा करके आसानी से द्रवीभूत की जा सकती है। द्रव क्लोरीन का रंग हरित-पीत है, और इसका क्वथनांक-३३.६° है। जैसा कहा जा चुका है, इस्पात के बेलनों में भर कर द्रव क्लोरीन बेचा जाता है, क्योंकि इस्पात पर शुष्क क्लोरीन का असर नहीं होता।

१ आयतन पानी में १०°पर क्लोरीन के २.३७ आयतन विलेय हैं, और ०° पर ३.०४ आयतन। क्लोरीन के इस विलयन को साधारणतः "क्लोरीन जल" कहा जाता है। इस जल में क्लोरीन की सी गन्ध और स्वाद होता है। क्लोरीन कार्बन चतुःक्लोराइड में अच्छी तरह विलेय है और अनेक प्रयोगों में इस विलयन का उपयोग होता है।

क्लोरीन क्रियाशील तत्त्व है। यद्यपि यह ऑक्सीजन, नाइट्रोजन और कार्बन से सीधे संयुक्त नहीं होता, पर फिर भी अनेक अन्य अधातु तत्त्वों से इसका योग होता है। निम्न अधातु तत्त्व इसके साथ सीधे संयुक्त होकर क्लोराइड बनाते हैं—हाइड्रोजन, बोरन, सिलिकन, आर्सेनिक, गन्धक, फॉसफोरस, फ्लोरीन, ब्रोमीन, आयोडीन आदि। गन्धक, फ़ॉसफ़ोरस और आर्सेनिक तो इसमें उग्रता के साथ जलते हैं। हाइड्रोजन और क्लोरीन की प्रतिक्रिया प्रकाश से उत्प्रेरित होती है। धूप में या जलते हुये मेगनीशियम की रोशनी में यह प्रतिक्रिया विस्फोट के साथ होती है।

धुंधली रोशनी में कई घंटे तक हाइड्रोजन और क्लोरीन में प्रतिक्रिया आरम्भ नहीं होती, फिर धीरे-धीरे प्रतिक्रिया आरम्भ होकर तब तक चलती है जब तक क्लोरीन समाप्त न हो जाय। जितने काल तक प्रतिक्रिया नहीं

होती उसे "आवेश काल" (induction priod) कहते हैं। यह प्रति-क्रिया क्यों नहीं होती? कुछ लोगों की यह धारणा है कि नाइट्रोजन त्रि-क्लोराइड (जो क्लोरीन और नाइट्रोजन या अमोनिया से बहुधा कहीं से मिला रह जाता है) इस प्रतिक्रिया को रोकता रहता है। कुछ समय के बाद रोशनी में यह त्रिक्लोराइड विभक्त हो जाता है, और तब प्रति-क्रिया आरंभ होती है।

नर्न्स्ट (Nernst) के अनुसार हाइड्रोजन और क्लोरीन में प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है—

$$Cl_2 + \text{प्रकाशाणु} = Cl + Cl$$
$$H_2 + Cl = HCl + H$$
$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

इस प्रकार प्रतिक्रिया की शृंखलायें चलती रहती हैं।

सभी धातुओं पर क्लोरीन का प्रभाव पड़ता है। निम्न धातुयें तो क्लोरीन गैस में जलती हैं—एंटीमनी, ताँबा, वंग, सीसा, लोहा, क्षारतत्त्व, पार्थिव क्षार तत्व, जस्ता और मेगनीशियम। जिन धातुओं के कई क्लोराइड बनते हैं, उनके क्लोरीन के योग से बहुधा वे क्लोराइड बनते हैं, जिनमें अधिकतम संयोज्यता व्यक्त होती हो—

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3 \text{ (न कि } FeCl_2 \text{)}$$
$$Cu + Cl_2 = CuCl_2 \text{ (न कि } Cu_2Cl_2 \text{)}$$

परन्तु जिन तत्त्वों के उच्चतम संयोज्यता वाले क्लोराइड अस्थायी होते हैं, उनके निम्नतर क्लोराइड ही बनते हैं—

$$Mn + Cl_2 = MnCl_2 \text{ (न कि } MnCl_3 \text{)}$$

क्लोरीन और पानी के योग से हाइपोक्लोरस ऐसिड बनता है, जो क्लोरीन-जल में सदा विद्यमान रहता है—

$$H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + HClO$$

यह हाइपोक्लोरस ऐसिड धूप में विभक्त होकर ऑक्सीजन देता है—

$$2HClO = 2HCl + O_2$$

यदि क्लोरीन जल को ०° तक ठंढा किया जाय तो हलके पीले रवे प्राप्त होते हैं, जो क्लोरीन हाइड्रेट के हैं। इन हाइड्रेटों की रचना विभिन्न है—$Cl_2 . 4H_2O$, $Cl_2 . 12H_2O$, या $Cl_2 . 6H_2O$,

इन रवों को हलके से गरम करने पर क्लोरीन गैस निकलती है। फैरेडे (Faraday) ने क्लोरीन हाइड्रेट के रवों को V के समान मुड़ी हुई दोनों सिरों पर बन्द नली में गरम किया। नली के एक सिरे को उसने बर्फ में रक्खा। उसने देखा कि गरम होने पर जो क्लोरीन निकला, बन्द होने पर उसका दाब इतना अधिक था, कि यह ०° पर ही द्रवीभूत हो गया। यह द्रव क्लोरीन तेल के समान प्रगट हुआ।

क्लोरीन के संबन्ध में निम्न उपचयन प्रतिक्रियायें उल्लेखनीय हैं—

(१) हाइड्रोजन सलफाइड पहले तो गन्धक देता है। यह गन्धक बाद को क्लोरीन से युक्त होकर गन्धक क्लोराइड देता है—

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2$$

(२) अमोनिया के उपचयन से नाइट्रोजन बनता है—

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

$$6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl$$

$$8NH_3 + 3Cl_2 = 6NH_4Cl + N_2$$

(३) क्लोरीन ब्रोमाइड और आयोडाइड में से ब्रोमीन और आयोडीन मुक्त कर देता है—

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

$$2KI + Cl_2 = 2KI + I_2$$

(४) क्लोरीन फेरस लवणों को फेरिक में परिणत कर देता है—

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

$$2Fe^{++} + Cl_2 = 2Fe^{+++} + 2Cl^-$$

(५) क्लोरीन सलफाइटों को सलफेटों में परिणत कर देता है—

$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$$

अन्य प्रतिक्रियायें—कार्बनिक रसायन में क्लोरीन के योग से अनेक प्रतिक्रियायें होती हैं जैसे—

$$2CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + 2HCl$$

$$2CH_3COOH + Cl_2 = 2ClCH_2COOH + 2HCl$$

$$2C_6H_6 + Cl_3 = 2C_6H_5Cl + 2HCl$$

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$$

एथिलीन (१ आयतन) और क्लोरीन (२ आयतन) के मिश्रण को जलाने पर कार्बन बनता है और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड । मिश्रण की ज्वाला का रंग लाल होता है—

$$C_2H_4 + 2Cl_2 = 2C + 4HCl$$

गरम गरम तारपीन के तेल से कागज भिगो कर क्लोरीन गैस में डाला जाय तो यह जल उठेगा । कार्बन के धुयें के काले बादल उठेंगे—

$$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 = 16HCl + 10C$$

गन्धक द्विऑक्साइड और क्लोरीन के योग से सलफ्यूरिल क्लोराइड बनता है—

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

कार्बन एकौक्साइड और क्लोरीन के योग से फॉसजीन, $COCl_2$, बनता है—

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

ये दोनों प्रतिक्रियायें जान्तव-कोयले की उपस्थिति में आसानी से होती हैं।

हाइड्रोजन क्लोराइड या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, HCl—म्यूरियेटिक ऐसिड के तैयार करने का इतिहास तो क्लोरीन के आरंभ में दिया जा चुका है । कहा जाता है कि सन् १७२७ में स्टेफन हेल्स (Stephen Hales) ने इसे सलफ्यूरिक ऐसिड और नमक के योग से तैयार किया था । प्रीस्टले ने १७७२ में इसका नाम "मेराइन ऐसिड एयर" रक्खा । हम इसे अब हाइ-ड्रोजन क्लोराइड, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड या नमक का तेज़ाब कहते हैं ।

लवण रोटिका (सॉल्ट केक) या Na_2SO_4, के व्यापार में हाइड्रोक्लो-रिक ऐसिड गौण पदार्थ है । प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार हैं—

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \quad \ldots (१)$$

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl \quad \ldots (२)$$

जब से सोडा के व्यापार के लिये विद्युत् विच्छेदन विधि या अमोनिया सोडा विधि चली है, लीब्लांक विधि का प्रचार कम हो गया है ।

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड व्यापारिक मात्रा में तैयार करने के लिये भी ऊपर दी गयी दोनों प्रतिक्रियाओं का उपयोग किया जाता है । पहली प्रतिक्रिया नीचे तापक्रम पर होती है । मोटे लोहे के बने छिछले कड़ाहे में साधारण नमक भरा जाता है । एक नल द्वारा इसमें सलफ्यूरिक ऐसिड की मात्रा इस

द्विगुण में मिलायी जाती है कि प्रतिक्रिया द्वारा सब नमक सामान्य सोडियम सलफेट में परिणत हो जाय। चिमनी मार्ग से निकली हुई गैसों द्वारा यह कड़ाहा गरम किया जाता है। इस स्थल पर प्रतिक्रिया में केवल सोडियम ऐसिड सलफेट, $NaHSO_4$, ही बनता है। जो ऐसिड बना उसकी वाष्पें एक नल द्वारा पानी के हौज में पहुँचायी जाती हैं जहाँ हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड विलयन तैयार होता है।

अब जो शेष मिश्रण सोडियम ऐसिड सलफेट और नमक का रहा, उसे फड़ुहे से खोद और चूरन कर एक विशेष भट्टी (Muffle) में रखते हैं। यहाँ तापक्रम ५००° से ऊपर रक्खा जाता है। इस स्थल पर सामान्य सोडियम सलफेट बनता है और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड नल द्वारा पानी में शोषण के लिये विशेष शोषक स्तम्भों में भेजा जाता है। इन स्तम्भों में ऊपर से नीचे की ओर पानी बरसता रहता है। ऐसिड वाष्पें इस पानी में घुल कर संतृप्त विलयन देती हैं। कुछ कारखानों में शोषण के लिये अन्य विधान भी हैं। कहीं कहीं २० से ६० तक ग्राहक पात्रों की एक शृंखला होती है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस एक सिरे से भीतर घुसती है, और दूरस्थ दूसरे सिरे से पानी भीतर प्रविष्ट होता है। इस प्रकार लगभग समस्त गैस का पानी में शोषण हो जाता है, और विलयन यथा संभव काफी सान्द्र तैयार होता है।

व्यापार के सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में बहुधा ३२ प्रतिशत हाइड्रोजन क्लोराइड होता है।

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड तैयार करने की अन्य विधियां—(१) प्रयोगशाला में यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस तैयार करनी हो तो एक फलिघ (फ्लास्क) में सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड लो। थिसेलफनेल द्वारा इसमें सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ने पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस वाहक नली द्वारा निकलेगी।

(२) फॉसफोरस त्रिक्लोराइड के उदविच्छेदन से भी हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनता है—

$$PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 2HCl$$

(३) फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड और पानी के योग से भी यह ऐसिड बनता है—

$$POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl$$

ऐसिड के गुण—हाइड्रोजन क्लोराइड नीरंग गैस है जो हवा में धूम देता है। यह धूम पानी और ऐसिड वाष्प के योग से बनता है। पानी की अपेक्षा पानी में ऐसिड का विलयन कम वाष्पवान् है, इसीलिये ऐसिड और पानी की वाष्पों के योग के यह धूम बनता है।

इस ऐसिड गैस में तीक्ष्ण गन्ध और खट्टा स्वाद होता है। यह गैस विषैली है, पर क्लोरीन की अपेक्षा बहुत कम। इसका सान्द्र विलयन भी विषैला और त्वचा के प्रति घातक है। पर ऐसिड के हलके विलयन हानि नहीं पहुँचाते। आमाशय के रसों में ०·४ प्रतिशत हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का विलयन सदा विद्यमान रहता है)

हाइड्रोजन क्लोराइड गैस हवा की अपेक्षा १·२६ गुना भारी है। दाब के भीतर ठंढा करके यह गैस द्रवीभूत भी की जा सकती है। द्रव का क्वथनांक −८५° है।

यह गैस पानी में बहुत विलेय है। साधारण सान्द्र ऐसिड (३२%) का घनत्व १·१६ है। यह १ आयतन जल में १५° पर २·७ आयतन गैस का विलयन है। धूमवान् हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की सान्द्रता ३९·१ प्रतिशत है, इसका घनत्व १·२०० है। इसके कुछ विलयनों का घनत्व नीचे दिया जाता है (तापक्रम १५°)—

घनत्व	सान्द्रता HCl प्रतिशत	घनत्व	सान्द्रता HCl प्रतिशत
१·०४९१	१०	१·१४९०	२९.३५
१·०७८४	१५·८४	१·१६६६	३३·३९
१·१०१४	२०·२६	१·१९०१	३७·९३
१ १२७१	२५·१८	१.२००२	३९·११

यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के सान्द्र विलयन को गरम करें तो वाष्प में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पानी के अनुपात की संख्या विलयन के अनुपात की संख्या से अधिक होगी। अतः विलयन गरम करने पर धीरे धीरे अपेक्षतः कम सान्द्र पड़ता जायगा। जब विलयन में केवल २०·२४ प्रतिशत हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड रह जायगा, तो फिर और गरम करने पर ऐसिड की यह प्रतिशतता कम न हो पावेगी। इसका अभिप्राय यह है, कि ऐसिड और पानी का जो अनुपात विलयन में है, वही अनुपात इस समय वाष्प में भी है।

इसी प्रकार यदि हलके विलयन को गरम किया जाय, वाष्प में पानी की मात्रा अधिक होगी, और विलयन में ऐसिड की प्रतिशतता धीरे धीरे बढ़ती जायगी। इसी समय भी जब ऐसिड की प्रतिशतता २०.२४ आजाये, तो विलयन को और गरम करके यह प्रतिशतता अब बढ़ायी नहीं जा सकती है। २०.२४ प्रतिशतता का मिश्रण ११०° पर उबलता है। इसे **स्थिर कथनांक का मिश्रण** या समक्वाथी मिश्रण कहते हैं।

दाब बढ़ाने पर स्थिर क्वथनांक मिश्रण में ऐसिड का अनुपात कुछ कम हो जाता है जैसा कि निम्न अंकों से स्पष्ट है—

दाब (मि० मी०)	५०	७००	७६०	८००	१८००
स्थिर क्वथ० मिश्रण में ऐसिड की प्रतिशतता	२३.२	२०.४	२०.२४	२०.२	१८.७

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड प्रबल अम्ल है। N/१० विलयन में यह ६५ के प्रतिशत के लगभग आयनों में विभाजित होता है। यह धातु से प्रतिक्रिया करके क्लोराइड देता है। लगभग प्रत्येक धातु गरम करने पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से प्रभावित हो जाती है। इस ऐसिड का ठंडा विलयन ही अनेक धातुओं के साथ प्रतिक्रिया करता है। सोना, चांदी, पारा और प्लैटिनम समूह के तत्वों पर इसका असर नहीं होता। ताँबे पर असर हवा की उपस्थिति में ही होता है। अधिकतर निम्नतम संयोज्यता वाले यौगिक ही धातु और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बनते हैं, और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow \qquad (\text{न कि } FeCl_3)$$

ऑक्साइड या कार्बोनेटों के योग से भी यह ऐसिड क्लोराइड देता है—

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

अधिकांश सलफाइडों के साथ यह हाइड्रोजन सलफाइड मुक्त कर देता है—

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

इसी प्रकार सलफाइटों के योग से गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$CaSO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + SO_2$$

उपचायक पदार्थों के साथ यह ऐसिड क्लोरीन गैस देता है। इन प्रतिक्रियाओं का उल्लेख क्लोरीन बनाने में किया जा चुका है—

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2 \uparrow$$

जैसे

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

क्लोराइड—हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के लवणों को क्लोराइड कहते हैं। ये धातु और क्लोरीन के योग से, अथवा हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और ऑक्साइड, अथवा हाइड्रौक्साइड अथवा कार्बोनेटों के योग से बहुधा बनाये जाते हैं।

अधिकांश क्लोराइड पानी में विलेय हैं। केवल Hg_2Cl_2, Cu_2Cl_2, $AgCl$, $TlCl$ और $AuCl$ पानी में विलेय हैं। ये भारी धातुओं के एक-संयोज्यता वाले क्लोराइड हैं। लेड क्लोराइड और पैलेडस क्लोराइड सापेक्षतः कम विलेय हैं। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की उपस्थिति में यह विलेयता और कम हो जाती है।

चाँदी, सोने और प्लैटिनम के क्लोराइडों को छोड़ कर शेष लगभग सभी धातुओं के क्लोराइड गरम करने पर भी स्थायी रहते हैं—

$$2AuCl_3 \rightarrow 2Au + 3Cl_2$$

कुछ धातुओं के क्लोराइड पानी के साथ विभक्त होकर ऑक्सिक्लोराइड देते हैं। इनमें से वंग, एंटीमनी और बिसमथ के उल्लेखनीय हैं—

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

मरक्यूरिक क्लोराइड को छोड़ कर लगभग सभी क्लोराइड सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किये जाने पर सलफेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देते हैं।

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl \uparrow$$

(अविलेय रजत क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया कम होती है)।

नाइट्रिक ऐसिड के योग से क्लोराइड बहुधा नाइट्रेटों में भी परिणत हो जाते हैं, और अस क्लोराइड-इक भी हो जाते हैं—

$$2FeCl_2 + 2HNO_3 + 2HCl = 2FeCl_3 + 2H_2O + 2NO_2$$

$$ZnCl_2 + 2HNO_3 \rightleftharpoons Zn(NO_3)_2 + 2HCl$$

सभी विलेय क्लोराइडों के विलयन सिलवर नाइट्रेट के साथ सिलवर क्लोराइड का सफेद अवक्षेप देते हैं जो नाइट्रिक ऐसिड में अविलेय पर अमोनिया के विलयन में विलेय है—

$$KCl + AgNO_3 = AgCl \downarrow + KNO_3$$
$$AgCl \downarrow + 2NH_4OH = Ag(NH_3)_2Cl + 2H_2O$$

क्लोराइड पोटैसियम द्विक्रोमेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किये जाने पर क्रोमिल क्लोराइड की लाल वाष्पें देते हैं—

$$4KCl + K_2Cr_2O_7 + 6H_2SO_4 = 6KHSO_4 + 3H_2O + 2CrO_2Cl_2$$

क्लोरीन के ऑक्साइड—क्लोरीन के साधारणतः ६ ऑक्साइड ज्ञात हैं पर इनमें से क्लोरीन द्विऑक्साइड ही अधिक आसानी से मिलता है।

		ऑक्सि-ऐसिड
क्लोरीन एकौक्साइड	Cl_2O	हाइपोक्लोरस $HOCl$
क्लोरीन द्विऑक्साइड	ClO_2	क्लोरस + क्लोरिक $HClO_2 + HClO_3$
क्लोरीन त्रिऑक्साइड	ClO_3	—
क्लोरीन षट् ऑक्साइड	Cl_2O_6	—
क्लोरीन सप्तौक्साइड	Cl_2O_7	परक्लोरिक $HClO_4$
क्लोरीन चतुःऑक्साइड	$(ClO_4)_x$	—

क्लोरीन ऑक्साइडों के ये नाम कुछ अनियमित हैं।

क्लोरीन एकौक्साइड, Cl_2O—(१) सान्द्र हाइपोक्लोरस ऐसिड को क्षीण दाब में स्रवित करके यह बनाया जा सकता है—

$$2HOCl \rightleftharpoons Cl_2O + H_2O$$

(२) पारे के पीले अवक्षिप्त ऑक्साइड को ३००°–४००° तक गरम कर लिया जाय और फिर इसे ठंढा करके ठंढी नली में क्लोरीन गैस के संपर्क में लाया जाय, तो क्लोरीन एकौक्साइड बनेगा—

$$2HgO + 2Cl_2 = HgO.HgCl_2 + Cl_2O$$

हिमीकरण मिश्रण में रख कर यह एकौक्साइड द्रवीभूत किया जा सकता है। नारंगी रंग के द्रव का क्वथनांक ३·८° है। गैस अवस्था में इसका रंग भूरा-पीला होता है। यह गैस काफ़ी भारी है।

गरम करने पर क्लोरीन एकौक्साइड आसानी से विस्फुटित होता है। विस्फोट पर २ आयतन क्लोरीन और १ आयतन ऑक्सीजन निकलता है—

$$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$$

यह पानी के योग से नारंगी रंग का हाइपोक्लोरस ऐसिड विलयन देता है—

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO$$

अतः इसे हाइपोक्लोरस ऐसिड का एनहाइड्राइड (अनुद) मानना चाहिये। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से क्लोरीन एकौक्साइड क्लोरीन देता है—

$$2HCl + Cl_2O = H_2O + 2Cl_2$$

क्लोरीन द्विऑक्साइड, ClO_2 —सन् १८१५ में डेवी (Davy) ने इसे सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट के योग से तैयार किया था। प्रतिक्रिया में पहले तो क्लोरिक ऐसिड बनता है, जो बाद को परक्लोरिक ऐसिड और क्लोरीन द्विऑक्साइड देता है—

$$KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_3$$
$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

इस गैस को इकट्ठा करने का कभी प्रयत्न नहीं करना चाहिये। एक परखनली से अधिक आयतन की बनानी भी नहीं चाहिये, क्योंकि थोड़ी सी ही गरमी से यह गैस प्रबल विस्फोट देती है।

विस्फोट होने पर इस गैस के दो आयतन से तीन आयतन गैस का मिश्रण बनता है, जिसमें दो आयतन ऑक्सीजन और एक आयतन क्लोरीन होते हैं—

$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$$

एक गिलास पानी में थोड़ा सा पोटैसियम क्लोरेट लो, और पानी में दो तीन फॉसफोरस के छोटे छोटे टुकडे छोड़ दो। थिसेलफनेल की सहायता से पोटैसियम क्लोरेट के ठीक ऊपर सावधानी से २-३ c.c. सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ो। क्लोरीन द्विऑक्साइड गैस बनेगी। इसके बुदबुदे जैसे ही फॉसफोरस के संपर्क में आयेंगे, प्रकाश की चिनगारी निकलेगी। यह हलके विस्फोट निरापद हैं।

क्लोरीन द्विऑक्साइड भूरे-हरे रंग की गैस है। इसकी गन्ध क्लोरीन की गन्ध से मिलती जुलती है। ०° तक टंढी की जाने पर यह द्रव हो जाती है। द्रव द्विऑक्साइड का क्वथनांक ९° है। ५०° तक गरम किये जाने पर इसमें विस्फोट होता है।

यह द्विऑक्साइड प्रबल उपचायक है। शक्कर इसके संपर्क पर जल उठती है। शक्कर और पोटैसियम क्लोरेट के मिश्रण पर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड (१ बूँद) डालने पर आग निकलती है।

क्लोरीन द्विऑक्साइड पानी में घुल कर क्लोरस और क्लोरिक ऐसिड दोनों देता है—

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

अतः यह दोनों ऐसिडों के मिश्रण का अनुद है।

क्षारों के विलयन के योग से यह क्लोराइट और क्लोरेट देता है—

$$2ClO_2 + 2NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

क्लोरीन त्रिऑक्साइड, ClO_3 और षट्ऑक्साइड, Cl_2O_6—क्लोरीन द्विऑक्साइड और ओज़ोन की ०° पर प्रतिक्रिया से क्लोरीन त्रिऑक्साइड बनता है। यह लाल रंग का द्रव है जिसका द्रवणांक -१° है। घनत्व १·६५।

क्लोरीन द्विऑक्साइड को प्रकाश में रखने पर भी त्रिऑक्साइड बनता है। द्रव ऑक्साइड का सूत्र Cl_2O_6 है, पर गैस का वाष्प घनत्व ClO_3 के अधिक अनुकूल है।

पानी के योग से यह ऑक्साइड क्लोरिक और परक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$Cl_2O_6 + H_2O = 2HClO_3 = HClO_2 + HClO_4$$

क्लोरीन सप्तौक्साइड, Cl_2O_7—फॉसफोरस पंचौक्साइड और परक्लोरिक ऐसिड के योग से यह बनता है जैसा कि माइकेल (Michael) और कोन (Conn) ने सन् १६०० में देखा था।

$$2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3$$

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड और पोटैसियम परक्लोरेट की प्रतिक्रिया से भी यह बनता है।

$$ClSO_3H + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

$$2KClO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + Cl_2O_7$$

$$ClSO_3H + 2KClO_4 = K_2SO_4 + HCl + Cl_2O_7$$

यह नीरंग तेल सा द्रव है। यह अस्थायी है, और विस्फोट के साथ विभक्त होता है। शून्य में स्रवण करके यह शुद्ध रूप में मिल सकता है। पानी के साथ यह परक्लोरिक ऐसिड बनाता है—

$$H_2O + Cl_2O_7 = 2HClO_4$$

कागज़, लकड़ी या गन्धक पर इसे डाल दें तो विस्फोट नहीं होता। इस बात में यह द्विऑक्साइड से भिन्न है।

क्लोरीन चतुः ऑक्साइड, $(ClO_4)x$—ईथर में रजत परक्लोरेट और आयोडीन की प्रतिक्रिया से यह संभवतः बनता है—

$$2AgClO_4 + I_2 = 2AgI + (ClO_4)_2$$

यह शुद्ध रूप में नहीं प्राप्त किया जा सका।

क्लोरीन के ऑक्सिऐसिड—क्लोरीन के चार ऑक्सिऐसिड प्रसिद्ध हैं—

हाइपोक्लोरस ऐसिड	$HOCl$
क्लोरस ऐसिड	$HClO_2$
क्लोरिक ऐसिड	$HClO_3$
परक्लोरिक ऐसिड	$HClO_4$

हाइपोक्लोरस ऐसिड, $HClO$—यह ऐसिड केवल विलयन में पाया जाता है। क्लोरीन-जल में भी यह थोड़ा सा विद्यमान रहता है—

$$H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

क्लोरीन जल को मरक्यूरिक ऑक्साइड (पीले अवक्षिप्त) के साथ हिलाने पर भी यह विलयन में मिलता है—

$$2Cl_2 + HgO + H_2O = HgCl_2 + 2HOCl$$

विलयन में से स्रवित करने पर इसका अनुद, Cl_2O, मिलता है जिसका उल्लेख पीछे किया जा चुका है। यह अनुद पानी के योग से फिर हाइपोक्लोरस ऐसिड देता है—

$$Cl_2O + H_2O = 2HOCl$$

हाइपोक्लोरस ऐसिड विरंजन चूर्ण, $CaOCl_2$, द्वारा आसानी से बन सकता है। विरंजन चूर्ण पानी में घुल कर कैलसियम क्लोराइड और हाइपोक्लोराइट देता है—

$$2CaOCl_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2$$

इसके विलयन में ५ % नाइट्रिक ऐसिड की यदि गणित मात्रा धीरे धीरे डालें, और विलयन को टारते जावें, तो हाइपोक्लोरस ऐसिड मुक्त हो जावेगा।

$$Ca(OCl)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2HOCl$$

हाइपोक्लोरस ऐसिड का विलयन पीले रंग का होता है। इसमें क्लोरीन की सी गन्ध होती है। यह कीटाणुनाशक है। यह उपचायक पदार्थ है। इसके लवण **हाइपोक्लोराइट** कहलाते हैं। कास्टिक सोडा के हलके

ठंढे विलयन में क्लोरीन प्रवाहित करने पर सोडियम क्लोराइड और सोडियम हाइपोक्लोराइट का मिश्रण मिलता है—

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O$$

यह विलयन गरम करके गाढ़ा नहीं किया जा सकता क्योंकि ऐसा करने पर यह क्लोरेट देता है।

$$3NaOCl = NaClO_3 + 2NaCl$$

सोडियम हाइपोक्लोराइट के हलके विलयन आज कल सोडियम क्लोराइड विलयन के विद्युत् विच्छेदन द्वारा तैयार किये जाते हैं—

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$NaOH \xleftarrow{H_2O} Na \leftarrow Na^+ \qquad Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2$$

विद्युत विच्छेदन द्वारा कास्टिक सोडा और क्लोरीन दोनों बनते हैं, और ये परस्पर प्रतिकृत होकर सोडियम हाइपोक्लोराइट देते हैं। इस विधि से २% से अधिक सान्द्रता का हाइपोक्लोराइट विलयन नहीं बनाया जा सकता।

कृत्रिम रेशम बनाने के लिये लकड़ी की जो लुगदी तैयार की जाती है उसे नीरंग करने में सोडियम हाइपोक्लोराइट का उपयोग किया जाता है।

हाइपोक्लोराइट के विलयन गरम करने पर सोडियम क्लोरेट और सोडियम क्लोराइड में विभक्त हो जाते हैं—

$$3NaOCl = NaClO_3 + 2NaCl$$

हाइपोक्लोराइट भी उपचायक पदार्थ हैं। ये सीस लवणों को लेड परौक्साइड में परिणत कर देते हैं—

$$Pb(NO_3)_2 + NaOCl + H_2O = PbO_2 + 2HNO_3 + NaCl$$

ये आर्सेनाइट को आर्सेनेट में उपचित करते हैं—

$$Na_3AsO_3 + NaOCl = Na_3AsO_4 + NaCl$$

हाइड्रोक्लोरिक एसिड के योग से ये क्लोरीन देते हैं—

$$NaOCl + 2HCl = NaCl + H_2O + Cl_2$$

पोटैसियम आयोडाइड के आम्ल विलयन में से ये आयोडीन मुक्त कराते हैं—

$$NaOCl + 2HCl + 2KI = NaCl + 2KCl + H_2O + I_2$$

अमोनिया के साथ ये क्लोरेमिन, NH_2Cl, देते हैं—

$$NH_3 + NaOCl + HCl = NH_2Cl + NaCl + H_2O$$

विरंजन चूर्ण, या ब्लीचिंग पाउडर (रङ्ग विनाशक चूर्ण), $CaOCl_2$ —बुझे हुये चूने और क्लोरीन के योग से यह विरंजन चूर्ण तैयार होता है—

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

प्रतिक्रिया में जो पानी बनता है, वह भी चूर्ण में शोषित रहता है।

चित्र १२७—विरंजन चूर्ण बनाना

व्यापारिक मात्रा में विरंजन-चूर्ण बनाने की विधि इस प्रकार है। कंकरीट पत्थर की मेहराबदार मीनार बनाते हैं। इस मीनार में थोड़ी थोड़ी ऊँचाई पर छते होती हैं। मीनार की ऊपरी मंजिल के फर्श पर बुझा चूना बिछा होता है। ऐसा प्रबन्ध होता है कि यह चूना मशीन द्वारा क्लोरीन का शोषण करता हुआ क्रमशः नीचे के फर्श पर लाया जाता है। क्लोरीन नीचे से ऊपर को मीनार में चढ़ता है। सब से निचले फर्श पर जब तक चूना आ पाता है, यह पूर्णतः विरंजन-चूर्ण बन जाता है।

किसी किसी कारखाने में सीसे के बने बन्द कोष्ठों में विरंजन चूर्ण तैयार किया जाता है। कोष्ठ में हलका क्लोरीन प्रविष्ट कराते हैं। पहले तो

तेजी से क्लोरीन का शोषण होता है पर बाद को प्रतिक्रिया धीमी पड़ जाती है। लकड़ी के फड़ुहे से चूने को अब उलट पुलट देते हैं, और फिर कुछ देर क्लोरीन का शोषण होने देते हैं। १२-१८ घंटे में चूना अपनी शक्तिभर क्लोरीन शोषण कर लेता है। बहुधा इस विधि से तैयार किये गये विरंजन चूर्ण में ३५ प्रतिशत के लगभग क्लोरीन होता है ($CaOCl_2 + H_2O$ में ४९ प्रतिशत क्लोरीन होना चाहिये)। थोड़ा सा चूना मुक्त रूप में भी रहता है।

विरञ्जन चूर्ण का संगठन—विरंजन चूर्ण का संगठन संदिग्ध है। बहुत दिनों हुये, इसे चूने, CaO, का क्लोराइड, $CaOCl_2$, मानते थे। सन् १८३५ में बैलर्ड (Balard) ने यह विचार प्रस्तुत किया कि यह चूर्ण कैलसियम हाइपोक्लोराइट और कैलसियम क्लोराइड का समतुल्य मिश्रण है—

$$[CaCl_2 + Ca(OCl)_2] \rightarrow 2CaOCl_2$$

बाज़ार के विरंजन चूर्ण में कुछ न कुछ मुक्त चूना अवश्य होता है। इस आधार पर स्टाल्शमिट (Stahlschmidt) ने इसका सूत्र $Ca(OH)(OCl)$ माना—

$$3Ca\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2Cl_2 = 2Ca\begin{matrix} OH \\ OCl \end{matrix} + CaCl_2 + 2H_2O$$

बाद को यह देखा गया कि विरंजन-चूर्ण में मुक्त चूना, CaO, होना आवश्यक नहीं है। मुक्त चूना तो इसलिये रह जाता है कि कठोर पपड़ी के भीतर कहीं कहीं पर क्लोरीन का प्रवेश नहीं हो पाता। संभवतः वास्तविक प्रतिक्रिया निम्न हो—

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = [CaOCl_2 + H_2O]$$

बैलर्ड के सूत्र, $CaCl_2 + Ca(OCl)_2$, के अनुसार विरंजन चूर्ण में पहले से ही मुक्त क्लोराइड आयन काफी होनी चाहिये। पर यदि विरंजन चूर्ण में धीरे धीरे थोड़ा थोड़ा पानी डालें, और देखें कि पानी में कितनी क्लोराइड आयन आयी, तो पता चलता है कि मूल विरंजन चूर्ण में क्लोराइड आयन बहुत ही कम है। यही नहीं, यदि विरंजन चूर्ण को एलकोहल के साथ खलभलाया जाय, तो इसमें बहुत कम ही कैलसियम क्लोराइड घुला मिलता है (कैलसियम क्लोराइड एलकोहल में विलेय है)। इससे भी स्पष्ट है कि बैलर्ड का सूत्र ठीक नहीं है (विरंजन चूर्ण में कैलसियम क्लोराइड नहीं है)।

औडलिंग (Odling) का सूत्र अधिक ठीक जँचता है। इस सूत्र में विरंजन चूर्ण को एक मिश्रित लवण, $Ca\begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix}$ माना गया है—

$$Ca\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} OHCl \\ + \\ HCl \end{matrix} \rightarrow Ca\begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix}$$

अर्थात् यह कैलसियम क्लोरोहाइपोक्लोराइट है, अर्थात् एक ही अणु का आधा भाग हाइपोक्लोरस ऐसिड का कैलसियम लवण, और शेष आधा हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का कैलसियम लवण है।

स्टालश्मिट के सूत्र, Ca (OH) (OCl), में कठिनाई यह है, कि इस सूत्र के आधार पर विरंजन चूर्ण में अधिक से अधिक ३३ प्रतिशत क्लोरीन हो सकता है, पर वस्तुतः ४८·७४ प्रतिशत तक प्राप्य क्लोरीन वाला विरंजन-चूर्ण तैयार किया जा चुका है।

सन् १८३३ में ओ'शीआ (O'shea) ने बैलर्ड, स्टालश्मिट और औडलिंग के सूत्रों की निम्न प्रकार मीमांसा की। उसने पहले विरंजन चूर्ण में से एलकोहल की सहायता से मुक्त कैलसियम क्लोराइड दूर कर दिया। अब जो चूर्ण बचा उसमें उसने (१) पूर्ण चूना, CaO ; (२) पूर्ण क्लोरीन, और (३) हाइपोक्लोराइट के सूत्र में क्लोरीन, इन तीनों मात्राओं को मालूम किया। उसे निम्न निष्पत्तियाँ मिलीं—

$$\frac{\text{चूना}}{\text{पूर्ण क्लोरीन}} = \frac{१}{२} : \frac{\text{चूना}}{\text{हाइपोक्लोराइट क्लोरीन}} = \frac{१}{१}$$

$$\frac{\text{हाइपोक्लोराइट क्लोरीन}}{\text{पूर्ण क्लोरीन}} = \frac{१}{२}$$

ये निष्पत्तियाँ केवल औडलिंग सूत्र के अनुसार ठीक ठहरती हैं। अन्यों के अनुसार नहीं।

विरंजन चूर्ण के गुण—यह श्वेत ठोस पदार्थ है जिसमें क्लोरीन की सी गन्ध है। यह ठंडे पानी में विलेय है, पर चूने की तलछट बिना घुली रह जाती है। इसके विलयन को उबाला जाय तो कैलसियम क्लोरेट और कैलसियम क्लोराइड बनता है—

$$6CaOCl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2$$

ऐसिड के योग होने पर विरंजन चूर्ण क्लोरीन देता है—

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + Cl_2 \uparrow$$

वायु के कार्बन द्विऑक्साइड के योग से भी यह क्लोरीन मुक्त करता है—

$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2 \uparrow$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है जैसा कि निम्न निष्पत्तियों से स्पष्ट है—

$$CaOCl_2 \equiv O \equiv 2Cl$$

इसका एक अणु उपनयन प्रतिक्रियाओं में १ ऑक्सीजन (भार = १६) देता है, जो २ क्लोरीन परमाणुओं (भार ११) के बराबर है।

यदि विरंजन चूर्ण को पोटैसियम आयोडाइड विलयन में (ऐसीटिक ऐसिड की उपस्थिति में) छोड़ा जाय तो आयोडीन मुक्त होगा—

$$CaOCl_2 + 2KI + 2CH_3COOH = CaCl_2 + 2CH_3COOK + H_2O + I_2$$

प्रतिक्रिया में जो आयोडीन मुक्त होता है उसका अनुमापन हाइपो के विलयन से किया जा सकता है—

$$CaOCl_2 \equiv 2Cl \equiv 2I$$

इसके आधार पर विरंजन चूर्ण का "प्राप्य-क्लोरीन" मालूम किया जा सकता है। "प्राप्य-क्लोरीन" का अर्थ यह है कि अमुक चूर्ण में से कितने प्रतिशत उपचायक ऑक्सीजन अथवा क्लोरीन प्राप्त हो सकता है।

विरंजन या रंग उड़ाना—रुई में जो सेलूलोज़ है वह काफी स्थायी यौगिक है। इसके रंग को हम विरंजन चूर्ण या हाइपोक्लोराइटों से साफ कर सकते हैं। पर ऊन या रेशम में प्रोटीन, ऐमिनो ऐसिड आदि अन्य यौगिक भी होते हैं जिन पर हाइपोक्लोराइटों का घातक प्रभाव पड़ता है अतः इनका रंग सलफ्यूरस ऐसिड या सोडियम हाइड्रोसलफाइट से उड़ाया जाता है। ये रंग का अपचयन करते हैं। (हाइपोक्लोराइट रंगों को उपचयन द्वारा उड़ाता है)। ऊन का रंग हलके सोडियम परौक्साइड के विलयन से भी उड़ा सकते हैं। यह उपनयन प्रतिक्रिया है। हाथी दाँत की सफाई, हाइड्रोजन परौक्साइड से की जाती है।

क्लोरस ऐसिड, $HClO_2$, और क्लोराइट—क्लोरीन द्विऑक्साइड पानी में घुल कर पीला विलयन देता है, पर विलयन आम्ल नहीं होता। मुक्त अवस्था में क्लोरस ऐसिड ज्ञात नहीं है। परन्तु क्लोरीन द्विऑक्साइड

क्षारों के विलयन में घुल कर क्लोरेट और क्लोराइट, इन दो लवणों का मिश्रण, देता है—

$$2NaOH + 2ClO_2 = NaClO_3 + NaClO_2 + H_2O$$

इन दोनों लवणों में से क्लोरेट कम विलेय है, अतः शून्य में सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर विलयन को सुखाने पर पहले तो क्लोरेट के मणिभ पृथक् होते हैं; इन्हें अलग कर लेने पर विलयन में केवल क्लोराइट रह जाता है।

क्लोरीन द्विऑक्साइड पर कास्टिक पोटाश और हाइड्रोजन परौक्साइड की प्रतिक्रिया से भी पोटैसियम क्लोराइट, $KClO_2$, बन सकता है—

$$2KOH + H_2O_2 + 2ClO_2 = 2KClO_2 + O_2 + 2H_2O$$

इस काम के लिये २० ग्राम पोटैसियम क्लोरेट, ७५ ग्राम मणिभीय ऑक्ज़ेलिक ऐसिड, और १० c.c. पानी के मिश्रण को ६०° तक गरम करके क्लोरीन द्विऑक्साइड बनाया जा सकता है—

$$2H_2C_2O_4 + 2KClO_3 = K_2C_2O_4 + 2CO_2 + 2H_2O + 2ClO_2$$

इस गैस को कार्बन द्विऑक्साइड मिला कर हलका कर लेते हैं, जिससे यह विस्फोट न दे।

क्षार तत्वों के क्लोराइटों का स्वाद क्षारीय होता है और ये क्लोराइट वनस्पतियों के रंग को उड़ा देते हैं। इनके विलयनों में रजत या सीसे के नाइट्रेट छोड़ने पर सिलवर क्लोराइट, $AgClO_2$ और लेड क्लोराइट, $Pb(ClO_2)_2$, के पीले मणिभ मिलते हैं। ये विस्फोटक हैं। चोट खाने पर लेड क्लोराइड और शक्कर का मिश्रण ज़ोरों से विस्फुटित होता है। बेरियम क्लोराइट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से विलयन में क्लोरस ऐसिड मुक्त होता है—

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HClO_2$$

क्लोरिक ऐसिड, $HClO_3$—यह हाइपोक्लोरस ऐसिड की अपेक्षा अधिक स्थायी है। क्लोरीन जल अथवा हाइपोक्लोरस ऐसिड के विलयन को धूप में रखने पर यह बनता है। यदि पोटैसियम क्लोरेट के विलयन में हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड डाला जाय, तो अविलेय पोटैसियम फ्लोसिलिकेट, K_2SiF_6, का अवक्षेप आवेगा, और विलयन में क्लोरिक ऐसिड रहेगा, जिसे छान कर पृथक् किया जा सकता है—

$$2KClO_3 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 \downarrow + 2HClO_3$$

स्रस्यन्द (filtrate) को शून्यक डेसिकेटर में उड़ा कर ४० प्रतिशत सान्द्रता तक गाढ़ा किया जा सकता है।

गरम बेराइटा विलयन में क्लोरीन प्रवाहित करने पर बेरियम क्लोराइड और बेरियम क्लोरेट बनते हैं। मणिभीकरण द्वारा मिश्रण में से बेरियम क्लोरेट पृथक् किया जा सकता है—

$$6Ba(OH)_2 + 6Cl_2 = Ba(ClO_3)_2 + 5BaCl_2 + 6H_2O$$

बेरियम क्लोरेट में हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की गणित मात्रा मिलाने पर बेरियम सलफेट अवक्षेप अलग हो जाता है, और विलयन में क्लोरिक ऐसिड रह जाता है, जिसे सान्द्र किया जा सकता है—

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HClO_3$$

क्लोरिक ऐसिड नीरंग विलयन देता है। गरम करने पर यह परक्लोरिक ऐसिड, क्लोरीन परौक्साइड और पानी देता है—

$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

क्लोरिक ऐसिड प्रबल उपचायक है। कागज़, या लकड़ी पर यह ऐसिड गिरे तो आग भभक उठती है। यह आयोडीन को आयोडिक ऐसिड में परिणत कर देता है—

$$I_2 + 2HClO_3 = 2HIO_3 + Cl_2$$

क्लोरिक ऐसिड का संगठन निम्न प्रकार का है—

$$H-O-Cl\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$$ (पंचसंयोज्य क्लोरीन)

अथ ।

$$-O-Cl \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$$

अथवा

$$H\left[\begin{matrix} O & & O \\ & \nwarrow Cl \nearrow & \\ & \downarrow & \\ & O & \end{matrix}\right] \text{ अर्थात् } [H]^+ \left[\begin{matrix} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{Cl}:\ddot{O}: \end{matrix}\right]^-$$

यह प्रबल अम्ल है और इसका आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

$$HClO_3 \rightleftharpoons H^+ + ClO_3^-$$

इसके लवण क्लोरेट कहलाते हैं। क्लोरेटों के आम्ल विलयन लोहे या ऐल्यूमीनियम के चूर्ण द्वारा अपचित होकर क्लोराइड बन जाते हैं—

$$HClO_3 + 6H = HCl + 3H_2O$$

पोटैसियम क्लोरेट, $KClO_3$—(१) कॉस्टिक पोटाश के सान्द्र गरम विलयन पर क्लोरीन की प्रतिक्रिया से पोटैसियम क्लोरेट बनता है। ५० c.c. पानी में १५ ग्राम कॉस्टिक पोटाश घोलो। इसे गरम करके क्लोरीन से संतृप्त करो। पोटैसियम क्लोरेट ठंढे पानी में कम घुलता है, अतः विलयन को ठंढा करके इसके शुद्ध मणिभ पृथक् किये जा सकते हैं।

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

(२) गरम गरम चूने के दूधिया विलयन में क्लोरीन प्रवाहित करके कैलसियम क्लोरेट, $Ca(ClO_3)_2$, बनाते हैं।

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6H_2O$$

कैलसियम क्लोरेट के विलयन में पोटैसियम क्लोराइड मिलाने पर कम विलेय, पोटैसियम क्लोरेट के रवे पृथक् होने लगते हैं।

(३) व्यापारिक मात्रा में इसे बनाना हो तो पोटैसियम क्लोराइड के सान्द्र विलयन का विद्युत्-विच्छेदन करना चाहिये। एलेक्ट्रोडों की शृंखला प्लैटिनम पत्रों की होती है। ये एलेक्ट्रोड लगभग पास पास होते हैं, जिससे विद्युत्-विच्छेदन द्वारा बने क्लोरीन और कास्टिक पोटाश में प्रतिक्रिया आसानी से हो सके। (पोटैसियम क्लोराइड के विलयन में थोड़ा सा पोटैसियम क्रोमेट मिला देना अच्छा होता है। यह उत्प्रेरक का काम करता है।)

$$KCl$$

$$KOH \leftarrow K \leftarrow K^+ \qquad Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2$$

कैथोड पर ऐनोड पर

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

पोटैसियम क्लोरेट मणिभीय श्वेत पदार्थ है। इसका स्वाद ठंढा और रुचिपूर्ण होता है। गले के विकारों को दूर करने के लिए जो लोजञ्जे बनते हैं, उनमें इसका उपयोग होता है। पर अधिक मात्रा में यह विष है, अतः इसका सेवन अधिक नहीं करना चाहिये। यह ठंढे पानी में कम विलेय है। १०० ग्राम पानी में १५° पर केवल ६ ग्राम घुलता है, पर गरम पानी में ५६.५ ग्राम विलेय है।

पोटैसियम क्लोरेट को गरम करने पर यह पिघलता है और फिर पोटैसियम परक्लोरेट और पोटैसियम क्लोराइड बनते हैं। इनके बनने पर पिघला पदार्थ फिर ठोस पड़ जाता है —

$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$$

अब अधिक गरम करने पर यह परक्लोरेट विभक्त होकर ऑक्सीजन देता है—

$$3KClO_4 = 3KCl + 6O_2$$

पोटैसियम क्लोरेट प्रबल उपचायक है। कोयला, गन्धक, फॉसफोरस आदि पदार्थ इसके साथ मिश्रित होकर विस्फोटक द्रव्य देते हैं।

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से पोटैसियम क्लोरेट क्लोरीन परौक्साइड, ClO_2, देता है जो घातक विस्फोटक है। प्रतिक्रिया में जो ताप उत्पन्न होता है, उससे कड़कड़ाने या चटखने की ध्वनि निकलती है। इस प्रतिक्रिया द्वारा क्लोरेट की पहिचान की जाती है। क्लोरेट को नवजात हाइड्रोजन द्वारा अपचित करने पर क्लोराइड बनता है।

पोटैसियम क्लोरेट हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड को उपचित करके क्लोरीन और क्लोरीन परौक्साइड दोनों गैसों का मिश्रण देता है—

$$2KClO_3 + 4HCl = 2KCl + Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$$

इन दोनों गैसों के मिश्रण का नाम सर हम्फ्री डेवी (Davy) ने "इयूक्लोरीन" (euchlorine) रक्खा था। पोटैसियम क्लोरेट का हलके हाइड्रोक्लोरिक में हलका विलयन गले के विकारों को दूर करने में उपयोगी है— इसका कुल्ला किया जाता है। इसमें जो मुक्त क्लोरीन रहता है वह कीटाणुनाशक है।

जो धातु या सलफाइड (मरक्यूरिक, कोबल्ट या निकेल सलफाइड) अम्लराज में घुलते हैं, वे पोटैसियम क्लोरेट और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन में भी घुल जाते हैं।

नील रंग (इंडिगो) पर यदि पोटैसियम क्लोरेट का आम्ल विलयन डाला जाय, तो रंग उड़ जाता है (नील के उपचयन से आइसेटिन बनता है, जो नीरंग पदार्थ है)। केलिको छपाई में इस प्रतिक्रिया का उपयोग होता है।

परक्लोरिक ऐसिड, $HClO_4$—यह कहा जा चुका है कि पोटैसियम क्लोरेट को ३५०° पर कुछ समय तक गरम करने से पोटैसियम परक्लोरेट बनता है। इस पदार्थ में यदि १० गुना पानी मिला कर उबाल लें, तो शेष बचा पोटैसियम क्लोरेट, और प्रतिक्रिया में बना पोटैसियम क्लोराइट घुल जाता है। पोटैसियम परक्लोरेट की विलेयता बहुत कम है, अतः इसके मणिभ पृथक् हो जाते हैं—

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

पोटैसियम परक्लोरेट को सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड के साथ क्षीण दाब में स्रवण करने पर ग्राहक पात्र में परक्लोरिक ऐसिड का हाइड्रेट, $HClO_4 . H_2O$ प्राप्त होता है—

$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO + HClO_4 \uparrow$$

इस हाइड्रेट का दुबारा स्रवण करें तो शुद्ध परक्लोरिक ऐसिड, $HClO_4$, मिलता है।

अमोनियम परक्लोरेट को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर गरम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में मिलाने पर परक्लोरिक ऐसिड का विलयन मिलता है— नाइट्रोजन, क्लोरीन और नाइट्रोसिल क्लोराइड गैसें निकलती हैं—

$$NH_4ClO_4 + HCl = NH_4Cl + HClO_4 \quad \times २$$
$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O \quad \times ३$$
$$2NH_4Cl + 3Cl_2 = N_2 + 8HCl$$

$$2NH_4ClO_4 + 3HCl + 3HNO_3 = 2HClO_4 + 3NOCl + N_2 + 6H_2O$$

परक्लोरिक ऐसिड नीरंग धूमवान् द्रव है। शुद्ध अवस्था में यह बहुत अस्थायी है (परन्तु क्लोरिक ऐसिड से कम ही)। कुछ दिनों रख छोड़ने पर या गरम किये जाने पर विस्फोट के साथ विभक्त हो जाता है। फॉस्फोरस पंचौक्साइड की प्रतिक्रिया से यह क्लोरीन सप्तौक्साइड, Cl_2O_7, देता है। लकड़ी या कागज़ पर गिर जाय तो आग जलने लगती है।

परक्लोरिक ऐसिड के अनेक हाइड्रेट ज्ञात हैं—

हाइड्रेट	द्रवणांक
$HClO_4 . H_2O$	५०°
$HClO_4 . 2H_2O$	–१७·८°
$2HClO_4 . 5H_2O$	–३०°
$2HClO_4 . 7H_2O$	–४१·४°
$HClO_4 . 3H_2O$ (दो तरह के)	–४३·२° और –३७°

परक्लोरिक ऐसिड धातुओं के योग से हाइड्रोजन और परक्लोरेट देता है—

$$2HClO_4 + Zn = Zn\ (ClO_4)_2 + H_2$$

$$6HClO_4 + 2Fe = 2Fe\ (ClO_4)_3 + 3H_2$$

अर्थात् परक्लोरेट नवजात हाइड्रोजन से अपचित नहीं होते हैं।

परक्लोरिक ऐसिड का अवचयन सोडियम हाइड्रोसल्फाइट, $Na_2S_2O_4$, टाइटेनियम क्लोराइड और फेरस हाइड्रौक्साइड (क्षारीय विलयन में) द्वारा ही होता है। इस प्रकार क्लोरिक ऐसिड की अपेक्षा परक्लोरिक ऐसिड निर्बल उपचायक है।

पोटैसियम परक्लोरेट १०० ग्राम पानी में १५° पर १·७ ग्राम ही विलेय है। परन्तु सोडियम परक्लोरेट अधिक विलेय है। अमोनियम, और रूबीडियम और सीज़ियम परक्लोरेट भी कम विलेय हैं। ५०% एलकोहल में तो पोटैसियम परक्लोरेट बिलकुल ही नहीं घुलता। अतः पोटैसियम लवण परक्लोरेट के रूप में अवक्षिप्त किये जा सकते हैं। पोटैसियम लवण में थोड़ा सा एलकोहल और २०% परक्लोरिक ऐसिड विलयन का समान आयतन मिलने पर आसानी से श्वेत रवादार अवक्षेप आता है। पोटैसियम की इस प्रकार पहिचान करते हैं। सोडियम परक्लोरेट से भी पोटैसियम परक्लोरेट का अवक्षेप लाया जा सकता है—

$$KNO_3 + NaClO_4 = KClO_4 \downarrow + NaNO_3$$

अमोनियम और पोटैसियम परक्लोरेटों का उपयोग विस्फोटक-व्यवसाय में बहुत होता है।

क्लोरीन के ऑक्सि यौगिकों का संगठन—

(१) क्लोरीन एकौक्साइड, Cl_2O—इसमें बन्धनों की संख्या = ½ (२४–२०) = २ अतः इसका संगठन निम्न है—

$$Cl—O—Cl \quad \text{या} \quad :\ddot{C}l:\ddot{O}:\ddot{C}l:$$

(२) हाइपोक्लोरस ऐसिड, HClO—इसमें बंधनों की संख्या $= \frac{1}{2}(१८-१४) = २$

H—O—Cl या H:Ö:Cl:

(३) क्लोरीन परौक्साइड, ClO_2—इसमें बंधनों की संख्या $= \frac{1}{2}(२४-१९) = २\frac{1}{2}$ अतः यह अनुचुम्बकीय है, और इसमें एक एकाकी ऋणाणु है—

Cl(O)(·)(O) (नकि Cl(O)|(O)) या :Ö:Cl:Ö: या $\overline{O} \leftarrow \overset{+}{Cl} \rightarrow \overline{O}$

(४) क्लोरस ऐसिड, $HClO_2$—इसमें बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}(२६-२०) = ३$।

H—O—O—Cl या H—O—Cl→O, नकि H—O—Cl=O

H:Ö:Ö:Cl: या H:Ö:Cl:Ö:

(५) क्लोरिक ऐसिड, $HClO_3$—इसमें बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}(३४-२६) = ४$

H—O—Cl(→O)(→O), न कि H—O—Cl(=O)(=O) या H—O—Cl(O)|(O)

अर्थात्

```
    :Ö:
H:Ö:Cl:
    :Ö:
```

(६) परक्लोरिक ऐसिड, $HClO_4$—इसमें बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}(४२-३२) = ५$

H—O—Cl(→O)(→O)(→O), नकि H—O—Cl(=O)(=O)(=O) या H-O-Cl(O)(O)>O

अर्थात्

```
    :Ö:
H:Ö:Cl:Ö:
    :Ö:
```

* (७) क्लोरीन सप्तौक्साइड, Cl_2O_7—इसमें बन्धनों की संख्या = ½ (७२–५६) = ८

$$Cl—O—O—O—O—O—O—O—Cl$$

अर्थात्

$$:\ddot{Cl}:\ddot{O}:\ddot{O}:\ddot{O}:\ddot{O}:\ddot{O}:\ddot{O}:\ddot{O}:\ddot{Cl}:$$

ब्रोमीन, Br.

[Bromine]

सन् १८२६ में बेलार्ड (Balard) ने ब्रोमीन का आविष्कार किया। समुद्री किनारे पर धूप में सुखाये गये नमक में यह तत्त्व पाया गया। इस नमक के कटु द्रव (bittern) में मेगनीशियम ब्रोमाइड, $MgBr_2$, नामक यौगिक था। द्रव में क्लोरीन गैस मिला देने पर विलयन का रंग पीला हो गया। इस विलयन ने स्टार्च की लेई के साथ नारंगी रंग दिया। वस्तुतः क्लोरीन के योग से मेगनीशियम ब्रोमाइड का ब्रोमीन मुक्त हो गया था—

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

मेगनीशियम ब्रोमाइड का लवण द्रव को सुखा कर प्राप्त किया गया। इसे जब मेंगनीज द्विऔक्साइड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किया तो लाल भापें निकलीं। इन्हें जब ठंडा किया गया तो काला सा द्रव मिला। यह पदार्थ क्लोरीन से मिलता जुलता था। इसमें तीक्ष्ण दुर्गन्ध थी, अतः इसका नाम **ब्रोमीन** रक्खा गया (ग्रीक में ब्रोमोस का अर्थ दुर्गन्ध है)।

मेक्सिको और चिली की चाँदी की खानों में सिलवर ब्रोमाइड, AgBr, भी पाया जाता है, पर अधिकांश ब्रोमाइड तो खनिज स्रोतों (चश्मों) के पानी से प्राप्त होता है, जिसमें मेगनीशियम, सोडियम, पोटैसियम और कैल्सियम के ब्रोमाइड होते हैं। स्टैसफर्ट (जर्मनी) की पोटाश मिट्टी में भी ब्रोमाइड है ($MgBr_2 . KBr. 6H_2O$)। समुद्र के प्राणियों और पौधों में भी ब्रोमीन पाया जाता है।

ब्रोमीन की प्राप्ति—(१) किसी भी ब्रोमाइड को सांद्र सलफ्यूरिक ऐसिड और मेंगनीज द्विऔक्साइड के साथ गरम किया जाय, तो ब्रोमीन गैस निकलती है—

$$2KBr + 3H_2SO_4 + MnO_2 = 2KHSO_4 + MnSO_4 + Br_2\uparrow + 2H_2O$$

(२) **ब्रोमकार्नेलाइट,** $MgBr_2 . KBr. 6H_2O$, जो कार्नेलाइट $MgCl_2 . KCl. 6H_2O$ के साथ स्टैसफर्ट में पाया जाता है, पानी में घोल कर ऊँचे स्तंभ से नीचे बहाते हैं, और क्लोरीन गैस नीचे से ऊपर को प्रवाहित करते हैं। दोनों के योग से ब्रोमीन गैस मुक्त होती है जो पानी में घुल जाती है—

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

विलयन में भाप प्रवाहित करके स्रवण करने पर ब्रोमीन अलग कर लिया जाता है।

इस विधि से बनाये गये ब्रोमीन में थोड़ा सा क्लोरीन और कुछ सूक्ष्मांश आयोडीन का भी होता है। यदि पोटैसियम ब्रोमाइड मिला कर ब्रोमीन को फिर स्रवण किया जाय, तो इसका क्लोरीन दूर हो जायगा—

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

यदि मेगनीशियम ब्रोमाइड में आयोडाइड मिला रहा हो, तो इसमें थोड़ा सा तूतिया ($CuSO_4$) और सोडियम सलफाइट मिलाना चाहिये। ऐसा करने पर सब आयोडीन अविलेय क्यूप्रस आयोडाइड के रूप में पृथक् हो जाता है—

$$2CuSO_4 + 2KI + 2NaI = Cu_2I_2 + K_2SO_4 + I_2 + Na_2SO_4$$

$$I_2 + Na_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NaI$$

$$2CuSO_4 + 2KI + Na_2SO_3 + H_2O = Cu_2I_2 + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

(३) **कटुद्रव, बिटर्न (bittern) से ब्रोमीन प्राप्त करना**—कटुद्रव में तब तक क्लोरीन प्रवाहित करते रहते हैं जब तक इसका पीलापन बढ़ता जावे। ऐसा करने से ब्रोमीन मुक्त हो जाता है—

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

इस मिश्रित विलयन को पैराफिन तेल के साथ हिलाते हैं। ब्रोमीन तेल में घुल जाता है, और तेलही सतह पानी पर तैरने लगती है। इसे अलग कर लेते हैं। तेल को अब कास्टिक सोडा विलयन के साथ हिलाया जाता है। ब्रोमीन इस में घुल कर ब्रोमाइड और ब्रोमेट देता है। पैराफिन फिर नीरंग पड़ जाता है, और दुबारा उपयोग में आता है।

$$6NaOH + 3Br_2 = NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2O$$

ब्रोमाइड और ब्रोमेट के विलयन को सुखा डालते हैं और तपा कर ब्रोमेट को ब्रोमाइड बना लेते है।

इस तरह 'कटुद्रव' में से जो पोटैसियम ब्रोमाइड बना, उसे फिर सांद्र सलफ्यूरिक ऐसिड और मैंगनीज द्विऑक्साइड के साथ गरम करते हैं। ऐसा करने पर मुक्त ब्रोमीन प्राप्त होता है।

ब्रोमीन के गुण—ब्रोमीन गहरे लाल रंग का धूमवान् द्रव है। इसका घनत्व ०° पर ३·१८८ और २०° पर ३·११९ है। इसकी गंध बड़ी तीक्ष्ण होती है। इसकी लाल वाष्पें विषैली भी होती हैं। त्वचा पर पड़ने पर यह बहुत बुरे घाव देता है। इसका क्वथनांक ५८·८° है और हिमांक –७·३°। –२५२° पर यह बिलकुल नीरंग हो जाता है। इसका वाष्प घनत्व ८२·५–७९ है, अतः यह बहुधा Br_2 ही है। नीचे के तापक्रमों पर $Br_4 \rightleftharpoons 2Br_2$ साम्य भी अधिक पाया जाता है। १२००° के ऊपर के तापक्रम पर $Br_2 \rightleftharpoons 2Br$ साम्य भी मिलता है। अतः १५७०° पर ३३ प्रतिशत अणु Br होता है।

ब्रोमीन पानी में साधारण तापक्रम पर ३% के लगभग विलेय है। इस प्रकार जो "ब्रोमीन जल" बनता है, उसका प्रयोगशालाओं में काफी उपयोग होता है। ब्रोमीन जल को ठंढा किया जाय तो ठोस ब्रोमीन हाइड्रेट, $Br_2 . 10H_2O$, भी बनता है। $Br_2 . 4H_2O$ हाइड्रेट भी ज्ञात है।

ब्रोमीन ईथर, कार्बन द्विसलफाइड आदि विलायकों में भी विलेय है।

ब्रोमीन बड़ा क्रियावान् द्रव है। प्रतिक्रियाओं में क्लोरीन से मिलता जुलता है। परन्तु हाइड्रोजन के साथ इसका संयोग उतनी प्रबलता से नहीं होता जितना कि क्लोरीन का। हाइड्रोजन और ब्रोमीन के मिश्रण को गरम करने पर हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड बनता है। प्लैटिनम इस प्रतिक्रिया का उत्प्रेरण करता है—

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

यह गन्धक के साथ गन्धक ब्रोमाइड, S_2Br_2, फॉसफोरस के साथ त्रिब्रोमाइड, PBr_3, आर्सेनिक के साथ त्रिब्रोमाइड, $AsBr_3$, वंग के साथ $SnBr_4$ देता है।

ब्रोमीन पानी के साथ तो प्रतिक्रिया नहीं करता, पर यह ब्रोमीन जल अच्छा उपचायक है—

$$H_2O + Br_2 + य = 2HBr + य O$$

यह फेरस लवण को फेरिक लवण में परिणत करता है—

$$FeCl_2 + 2HCl + Br_2 = 2FeCl_3 + 2HBr$$

यह सलफाइड को उपचित करके सलफेट बनाता है—

$$H_2O + Br_2 = 2HBr + O$$

$$Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$$

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$

क्षारों के विलयन में घुल कर ब्रोमीन हाइपोब्रोमाइट (ठंढे तापक्रम पर) और ब्रोमेट (ऊँचे तापक्रम पर) देता है—

$$2NaOH + Br_2 = NaBr + NaOBr + H_2O \text{ (ठंढे विलयन में)}$$

$$6NaOH + 3Br_2 = 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O \text{ (गरम विलयन में)}$$

पोटैसियम और आयोडाइड के विलयन में ब्रोमीन का विलयन मिलाने पर आयोडीन मुक्त होता है—

$$2KI + Br_2 = 2KBr + I_2$$

इस आयोडीन का हाइपो या आर्सीनियस ऑक्साइड से अनुमापन किया जा सकता है। इस प्रकार किसी भी ब्रोमीन विलयन की सान्द्रता मालूम कर सकते हैं।

ब्रोमीन का उपयोग कार्बनिक रसायन में, विशेषतः रंग के व्यवसाय में, काफी होता है।

हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड, HBr—(१) गरम प्लैटिनम पर हाइड्रोजन और ब्रोमीन की वाष्पें प्रवाहित होने पर हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड बनता है—

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 \rightleftharpoons HBr + \text{ ११ बृहद्कैलॉरी।}$$

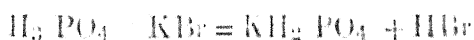
प्रतिक्रिया में विस्फोट नहीं होता जैसा कि हाइड्रोजन-क्लोरीन के योग में। यदि उत्प्रेरक (प्लैटिनम) का उपयोग न किया जाय तो तेज धूप में भी ३००° के नीचे योग नहीं आरंभ होता। प्लैटिनम की उपस्थिति में संयोग २००° पर आरंभ हो जाता है।

(२) पोटैसियम ब्रोमाइड और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड आसानी से नहीं बन सकता, क्योंकि जो ऐसिड बनता है वह सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से ब्रोमीन मुक्त कर देता है—

$$KBr + H_2SO_4 = KHSO_4 + HBr \quad \times 2$$
$$H_2SO_4 + 2HBr = 2H_2O + SO_2 + Br_2$$

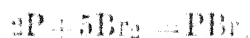
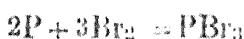
$$2KBr + 3H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2H_2O + SO_2 + Br_2$$

पर पोटैसियम ब्रोमाइड और फॉसफोरिक ऐसिड के योग से हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड बन सकता है—

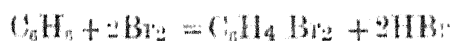
$$H_3PO_4 + KBr = KH_2PO_4 + HBr$$

(३) हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड बनाने की सबसे सरल विधि ब्रोमीन को लाल फॉसफोरस और पानी के साथ गरम करने की है—

$$P + 5Br + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$$

संभव है कि प्रतिक्रिया में पहले फॉसफोरस त्रि-और पंच ब्रोमाइड बनते हों जो बाद को पानी के योग से हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड देते हैं—

$$2P + 3Br_2 = PBr_3$$
$$2P + 5Br_2 = PBr_5$$
$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$
$$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$$

काँच के एक फ्लास्क में १० ग्राम लाल फॉसफोरस और २० c.c. पानी लो और थिसेल फनेल द्वारा २० c.c. ब्रोमीन बूँद बूँद करके छोड़ो। जो गैस निकले, उसे चुल्लिनली (U-tube) में (जिसमें काँच के टुकड़े और नम लाल फॉसफोरस का चूर्ण हो) होकर प्रवाहित करो। नम लाल फॉसफोरस का चूर्ण ऐसिड वाष्पों के साथ आयी हुई ब्रोमीन वाष्पों को शोषित कर लेता है। आरंभ में ब्रोमीन की कुछ बूँदों के साथ हरे रंग की ज्वाला सी निकलती है, पर फ्लास्क की सब हवा निकल जाती है, तो प्रतिक्रिया शान्ति के साथ होती है।

(४) ब्रोमीन और बेंज़ीन के योग से भी हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड बनता है—

$$C_6H_6 + 2Br_2 = C_6H_4Br_2 + 2HBr$$

द्विब्रोमोबेंज़ीन

१३ c.c. ब्रोमीन ९० ग्राम बेंज़ीन (शुष्क) में धीरे धीरे मिलाओ (थोड़ा सा ऐल्यूमीनियम चूर्ण भी बेंज़ीन में मिला दो)। प्रतिक्रिया आरंभ करने के लिये एक बार थोड़ा सा गरम करना आवश्यक है। जब प्रतिक्रिया चलने लगे

तो मिश्रण को ठंढा करो। हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड गैस को दो चुल्लिनलियों में होकर क्रमशः प्रवाहित करो—पहली में लोह ब्रोमाइड हो जो साथ में आयी हुई ब्रोमीन वाष्पों को सोखे, और दूसरी में ऐन्थ्रासीन हो जो साथ में आयी हुई बैंज़ीन वाष्पों को सोखे।

(५) सबसे सुविधाजनक विधि हाइड्रोजन सल्फाइड और ब्रोमीन की प्रतिक्रिया द्वारा है—

$$2H_2S + 2Br_2 = 4HBr + S_2Br_2$$

प्रतिक्रिया में हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के साथ गन्धक ब्रोमाइड बनता है। एक धोने की बोतल ('वाश बौटल') में ब्रोमीन लो। उसके ऊपर पानी (या हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड की) एक तह लो। किप-उपकरण से इसमें हाइड्रोजन सल्फाइड बुदबुदाओ।

इस प्रकार जो हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड गैस मिले उसे लाल-फॉसफोरस और पानी के मिश्रण में होकर फिर प्रवाहित कर लो जिससे साथ में आयी हुई ब्रोमीन वाष्पें दूर हो जायें।

हाइड्रोजन ब्रोमाइड के गुण—इसके भौतिक गुण नीचे दिये जाते हैं—

द्रवणांक —८६°

क्वथनांक —६८·७°

क्वथनांक पर द्रव का घनत्व २·१६

द्रव, ठोस और गैस हाइड्रोजन ब्रोमाइड तीनों ही नीरंग हैं। यह धूमवान् पदार्थ है जो पानी में बहुत विलेय है। इसके संतृप्त विलयन में भार के हिसाब से ६६ प्रतिशत हाइड्रोजन ब्रोमाइड होता है। गरम करने पर इसका विलयन भी स्थिर क्वथनांक का मिश्रण देता है जो १२६° पर उबलता है और जिसमें ४८ प्रतिशत हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड होता है।

रासायनिक गुणों में यह ऐसिड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के समान है। यह धातुओं, ऑक्साइडों और कार्बोनेटों के साथ उसी प्रकार प्रतिक्रिया करता है। प्रतिक्रिया में जो लवण बनते हैं, उन्हें ब्रोमाइड कहते हैं—

$$2HBr + Zn = H_2 \uparrow + ZnBr_2$$

$$MgO + 2HBr = MgBr_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HBr = CaBr_2 + H_2O + CO_2$$

परन्तु हाइड्रोजन ब्रोमाइड हाइड्रोजन क्लोराइड की अपेक्षा अधिक आसानी से उपचित हो जाता है। यहाँ तक कि यह सल्फ्यूरिक ऐसिड द्वारा भी उपचित होता है—

$$H_2SO_4 + 2HBr = 2H_2O + SO_2 + Br_2$$

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ ऐसी प्रतिक्रिया नहीं होती।

मैंगनीज़ डिऑक्साइड, पोटैसियम क्रोमेट, परमैंगनेट, क्लोरेट आदि से तो इसका उपचयन होता ही है—

$$2HBr + O = H_2O + Br_2$$

यह हाइड्रोजन परौक्साइड से भी उपचित होता है। हाइड्रोजन परौक्साइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड को उपचित नहीं करता—

$$H_2O_2 + 2HBr = 2H_2O + Br_2$$

धूप में इस ऐसिड का विलयन हवा के आक्सीजन द्वारा भी उपचित हो जाता है।

हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के विलयन में क्लोरीन प्रवाहित किया जाय तो ब्रोमीन मुक्त हो जाता है—

$$2HBr + Cl_2 = 2HCl + Br_2$$

ब्रोमाइड—हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के लवणों को ब्रोमाइड कहते हैं। यह ऐसिड प्रबल ऐसिड है और इसका आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

$$HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^-$$

इस ऐसिड में जस्ता, लोहा और अन्य अनेक धातुयें घुल कर हाइड्रोजन देती हैं, और ब्रोमाइड बनाती हैं। ऑक्साइड और कार्बोनेट भी इस ऐसिड से प्रतिक्रिया करके ब्रोमाइड देते हैं जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है। बहुत सी धातुयें ब्रोमीन के साथ संयुक्त होकर ब्रोमाइड बनाती हैं। ये सभी ब्रोमाइड पानी में बहुत कुछ विलेय हैं, केवल चाँदी, सीसे और मरक्यूरस पारे के ब्रोमाइड पानी में बहुत कम घुलते हैं। किसी ब्रोमाइड के विलयन में नाइट्रिक ऐसिड और सिलवर नाइट्रेट का विलयन डाला जाय तो सिलवर ब्रोमाइड का पीला अवक्षेप आवेगा—

$$AgNO_3 + KBr = AgBr \downarrow + KNO_3$$

यह अवक्षेप हल्के अमोनिया विलयन में विलेय नहीं है (सिलवर क्लोराइड का सफेद अवक्षेप अमोनिया में घुल जाता है)।

सभी ब्रोमाइड सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और मैंगनीज डिऑक्साइड के साथ गरम करने पर ब्रोमीन गैस देते हैं।

ब्रोमाइड के विलयन पैलेडिअम नाइट्रेट के साथ पैलेडियस ब्रोमाइड, $PdBr_2$, का लाल-भूरा अवक्षेप देते हैं।

ब्रोमाइड के विलयन में क्लोरोफ़ॉर्म डालो और फिर इसे क्लोरीन-जल के साथ हिलाओ। जो ब्रोमीन मुक्त होगा वह क्लोरोफ़ॉर्म में घुल कर लाल विलयन देगा।

ब्रोमीन के ऑक्सि-ऐसिड—ब्रोमीन के दो ऑक्साइड, Br_2O, और BrO_2 ज्ञात हैं। इनके अतिरिक्त इसके तीन ऑक्सि-ऐसिड और उनके लवण प्राप्त हैं—

१. हाइपोब्रोमस ऐसिड, $HBrO$—लवण हाइपोब्रोमाइट।
२. ब्रोमस ऐसिड, $HBrO_2$ —लवण ब्रोमाइट।
३. ब्रोमिक ऐसिड, $HBrO_3$ —लवण ब्रोमेट।

परब्रोमिक ऐसिड और परब्रोमेट नहीं ज्ञात हैं।

हाइपोब्रोमस ऐसिड, $HBrO$—मरक्यूरिक ऑक्साइड के ताजे अवक्षेप को ब्रोमीन जल के साथ हिलाया जाय तो हाइपोब्रोमस ऐसिड बनता है।

$$2HgO + 2Br_2 + H_2O = HgBr_2.HgO + 2HBrO$$

इस प्रकार हाइपोब्रोमस ऐसिड का लगभग ६ प्रतिशत विलयन मिलता है। इसे शून्य में ४०° पर स्रवित कर सकते हैं।

यह पीला द्रव है। गरम करने पर ब्रोमीन और ब्रोमिक ऐसिड में विभक्त हो जाता है। यह प्रबल उपचायक पदार्थ है।

हाइपोब्रोमाइट—यदि ठंढे कास्टिक सोडा या कास्टिक पोटाश के विलयन में ब्रोमीन प्रवाहित किया जाय तो अस्थायी हाइपोब्रोमाइट लवण बनते हैं—

$$Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaOBr + H_2O$$

इनका उपयोग उपचायक रसों के रूप में होता है। वे गरम करने पर ब्रोमेट में परिणत हो जाते हैं—

$$3NaOBr = 2NaBr + NaBrO_3$$

सोडियम हाइपोब्रोमाइट के क्षारीय विलयन का उपयोग मूत्र में यूरिया की मात्रा जानने में किया जाता है। यूरिया के योग से यह नाइट्रोजन, कार्बन द्विऑक्साइड, पानी और सोडियम ब्रोमाइड देता है—

$$CO(NH_2)_2 + 3NaOBr = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3NaBr$$

बुझा हुआ चूना ब्रोमीन वाष्पें शोषित करके विरंजन चूर्ण के समान कैलसियम लवण, $CaOBr_2$, देता है। इसे यदि हलके नाइट्रिक ऐसिड के साथ स्रवित करें तो हाइपोब्रोमस ऐसिड का जलीय विलयन मिलता है।

ब्रोमस ऐसिड, $HBrO_2$—ब्रोमीन जल और रजत नाइट्रेट के सान्द्र विलयन के योग से यह बनता है—

$$AgNO_3 + Br_2 + H_2O = HBrO + AgBr + HNO_3$$

$$2AgNO_3 + HBrO + Br_2 + H_2O = HBrO_2 + 2AgBr + 2HNO_3$$

ब्रोमिक ऐसिड, $HBrO_3$—यदि पोटैसियम ब्रोमेट के विलयन में रजत नाइट्रेट छोड़ा जाय तो रजत ब्रोमेट, $AgBrO_3$, का अवक्षेप आता है। इस अवक्षेप को यदि ब्रोमीन-जल से प्रतिकृत किया जाय तो अविलेय रजत-ब्रोमाइड और विलेय ब्रोमिक ऐसिड बनता है—

$$5AgBrO_3 + 3Br_2 + 3H_2O = 5AgBr + 6HBrO_3$$

विलयन को छान कर यदि जलऊष्मक पर उड़ाया जाय तो ब्रोमिक ऐसिड का ५ प्रतिशत विलयन मिल सकता है। शून्य में स्रवित करने पर यह सान्द्रता ५० प्रतिशत तक पहुंच सकती है। यदि और गाढ़ा करने का प्रयत्न किया जायगा तो यह विभक्त होकर ब्रोमीन और ऑक्सीजन देने लगेगा—

$$4HBrO_3 = 2H_2O + 2Br_2 + 5O_2$$

ब्रोमिक ऐसिड प्रबल उपचायक द्रव है। यह गन्धक द्विऑक्साइड को सलफ्यूरिक ऐसिड में परिणत करता है—

$$5SO_2 + 2HBrO_3 + 4H_2O = Br_2\uparrow + 5H_2SO_4$$

यह हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के साथ ब्रोमीन देता है—

$$5HBr + HBrO_3 = 3H_2O + 3Br_2\uparrow$$

हाइड्रोजन सलफाइड के साथ गन्धक देता है—

$$5H_2S + 2HBrO_3 = 6H_2O + 5S + Br_2\uparrow$$

ब्रोमेट—ब्रोमिक ऐसिड के लवण ब्रोमेट कहलाते हैं। ये क्लोरेटों से मिलते जुलते हैं, और उसी प्रकार की प्रतिक्रियाओं से बनते हैं। यदि गरम सान्द्र क्षारों के विलयन में ब्रोमीन घोला जाय तो जो नारंगी विलयन मिलता है, उसमें ब्रोमाइड और ब्रोमेट दोनों होते हैं—

$$3Br_2 + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

पोटैसियम ब्रोमेट ब्रोमाइड की अपेक्षा बहुत कम विलेय है, अतः मणिभीकरण द्वारा इसके मणिभ पहले अलग किये जा सकते हैं।

यदि पोटैसियम कार्बोनेट के विलयन को क्लोरीन गैस से संतृप्त करें तो पोटैसियम हाइपोक्लोराइट, $KClO$, बनता है—

$$Cl_2 + K_2CO_3 = KCl + KClO + CO_2$$

अब यदि विलयन में ब्रोमीन वाष्पें प्रवाहित की जायँ तो भी पोटैसियम ब्रोमेट बनेगा—

$$6KClO + Br_2 = 2KBrO_3 + 4KCl + Cl_2 \uparrow$$

यदि पोटैसियम ब्रोमाइड के क्षारीय विलयन में क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो भी पोटैसियम ब्रोमेट बनेगा—

$$KBr + 6KOH + 3Cl_2 = KBrO_3 + 6KCl + 3H_2O$$

सान्द्र गरम बेराइटा के विलयन में यदि ब्रोमीन का आधिक्य छोड़ा जाय तो बेरियम ब्रोमेट का अवक्षेप आवेगा—

$$6Ba(OH)_2 + 6Br_2 = Ba(BrO_3)_2 \downarrow + 5BaBr_2 + 6H_2O.$$

बेरियम ब्रोमाइड विलेय है, अतः छानने पर यह तो विलयन में रह जायगा। बेरियम ब्रोमेट के अवक्षेप में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड गणित मात्रा में मिलाया जाय तो ब्रोमिक ऐसिड विलयन में आ जायगा—

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HBrO_3 + BaSO_4 \downarrow$$

अधिकांश ब्रोमेट पानी में कम ही विलेय हैं। गरम करने पर ये तीन प्रकार से विभक्त होते हैं, किन्तु परब्रोमेट किसी अवस्था में नहीं बनता—

(१) पोटैसियम, पारे (अस) और चाँदी के ब्रोमेट गरम करने पर ब्रोमाइड और ऑक्सीजन देते हैं—

$$2KBrO_3 = 2KBr + 3O_2$$
$$2HgBrO_3 = 2HgBr + 3O_2$$

(२) मेगनीशियम, यशद और ऐल्यूमीनियम के ब्रोमेट ऑक्साइड, ब्रोमीन और ऑक्सीजन देते हैं—

$$2Mg(BrO_3)_2 = 2MgO + 2Br_2 + 5O_2$$

(३) सीसे और ताँबे के ब्रोमेट ऑक्साइड और ब्रोमाइड देते हैं—

$$4Cu(BrO_3)_2 = 2CuO + 2CuBr_2 + 11O_2 + 2Br_2$$

ब्रोमीन के ऑक्साइड—ब्रोमीन एकौक्साइड, Br_2O—विशेष विधि से बनाये गये मरक्यूरिक ऑक्साइड पर ब्रोमीन की प्रतिक्रिया से हाइपोब्रोमस ऐसिड के साथ साथ कुछ ब्रोमीन एकौक्साइड भी बनता है—

$$HgO + 2Br_2 = HgBr_2 + Br_2O$$

इस काम के लिये मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयन में ५०° तापक्रम पर बहुत हलका सोडियम हाइड्रौक्साइड का विलयन मिलाना चाहिये। इस प्रकार जो मरक्यूरिक ऑक्साइड का अवक्षेप आता है, वह क्रियावान् है।

ब्रोमीन एकौक्साइड गहरे भूरे रंग की अस्थायी गैस है जो ०° पर भी विभक्त हो जाती है।

ब्रोमीन द्विऑक्साइड, BrO_2—द्रव वायु के तापक्रम पर ओज़ोनोत्पादक में होकर के यदि ब्रोमीन वाष्पों और ऑक्सीजन गैस (आधिक्य में) का मिश्रण प्रवाहित किया जाय, तो ब्रोमीन द्विऑक्साइड बनता है। यह पीले रंग का ठोस पदार्थ है, जो शून्य पर विभाजित होकर ब्रोमीन एकौक्साइड और एक उच्चतर ऑक्साइड देता है —

$$3BrO_2 = Br_2O + BrO_5 \quad (?)$$

ओज़ोन और ब्रोमीन वाष्पों के ०° से नीचे के तापक्रम के योग से $(Br_3O_8)_n$ ऑक्साइड भी मिला है जो बहुत अस्थायी है।

आयोडीन, I

[Iodine]

आयोडीन हैलोजन समूह का अन्तिम तत्व है। सन् १८१२ में पेरिस के कुर्तूआ (Courtois) ने केल्प (समुद्र नरकुलों की राख) से सोडा निकाल लेने के बाद जो मातृद्रव बचा उसे मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किया। ऐसा करने पर उसने बैंजनी रंग की वाष्पें उठती हुई देखीं। ये वाष्पें ठंढी होने पर एक ऐसे काले पदार्थ में परिणत हो गयीं जिसमें धातु की सी आभा थी। इस पदार्थ का नाम "एक्स-पदार्थ" रक्खा गया। इसकी परीक्षा गे लूज़ाक (Gay Lussac) और डेवी (Davy)

ने लगभग एक ही समय में की। डेवी के प्रयोग के फल ११ दिसम्बर १८१३ के प्रकाशित हुये और गे लूज़ाक के १२ दिसम्बर १८१३ के। इन दोनों ने घोषित किया कि यह "एक्स-पदार्थ" एक नया तत्त्व है जो क्लोरीन के समान गुणों वाला है। बैंजनी रंग की वाष्पों के कारण इसका नाम "आयोडीन" रक्खा गया (ग्रीक भाषा में **आयोडेस** का अर्थ बैंजनी रंग का है)। डेवी और गे लूज़ाक ने यह भी देखा कि आयोडीन और हाइड्रोजन के योग से हाइड्रोआयोडिक ऐसिड भी बनता है जो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के समान है।

आयोडीन बहुधा आयोडाइड के रूप में प्रकृति में विस्तृत पाया जाता है। समुद्र के पानी में यह अधिक से अधिक ०.००१ प्रतिशत तक पाया जाता है। यहाँ से यह समुद्री नरकुलों के शरीर में प्रविष्ट होता है। स्पंज में भी यह "आयोडोस्पंजिन" के रूप में (जो एक कार्बनिक यौगिक है) पाया जाता है। मनुष्यों की चुल्लिका ग्रन्थि (थायरायड) में भी यह आयडो-थायरिन, $C_{11}H_{10}O_3NI_3$, के रूप में पाया जाता है। भोजन में यदि आयोडीन मनुष्य को न मिले, तो घेघा, गण्डमाल आदि रोग हो जाते हैं।

चिली प्रान्त के शोरे (केलीचे) में ०.२ प्रतिशत के लगभग सोडियम आयोडेट होता है। शोरे के मणिभीकरण के बाद जो मातृद्रव बच रहता है उसमें इतना आयोडेट होता है कि प्रति लीटर ३ ग्राम आयोडीन मिल सके। इस आयोडेट से ही अधिकांश आयोडीन तैयार किया जाता है।

नरकुलों की राख से आयोडीन—जैसा कहा जा चुका है, समुद्री नरकुलों की राख से भी आयोडीन तैयार करते हैं। इस राख में ०.५ प्रतिशत आयोडीन पोटैसियम और सोडियम आयोडाइड के रूप में होता है। जो नरकुल गहरे लाल रंग के होते हैं और तूफान आने पर तट की ओर बह आते हैं, उनमें आयोडीन अधिक होता है। जो नरकुल ज्वार भाटे के प्रवाह में नहीं आते उन्हें आयोडीन-समुद्र के पानी से प्राप्त होता है।

नरकुलों को पहले सुखा लिया जाता है, और फिर जलाते हैं। जो राख बचती है उसमें पोटैसियम सलफाइड, पोटैसियम क्लोराइड, सोडियम कार्बोनेट और १ से १.५ प्रतिशत इन धातुओं के आयोडाइड होते हैं। इस राख को "केल्प" कहते हैं।

केल्प का निष्कर्ष पानी से निकाला जाता है। जो विलयन मिला उसे

छान लेते हैं। अब निस्यन्द का मणिभीकरण करते हैं। इस प्रकार पोटैसियम सलफेट, पोटैसियम क्लोराइड और सोडियम क्लोराइड के रवे पृथक् हो जाते हैं। अब जो मातृद्रव बचा उसमें सोडियम और पोटैसियम के आयोडाइड, कुछ ब्रोमाइड, और सलफाइड होते हैं। इस विलयन में पहले सलफ्यूरिक ऐसिड डालते हैं, जिससे सलफाइड विभक्त हो जाता है—

$$Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S \uparrow$$

अब इसमें मैंगनीज द्विऑक्साइड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड डाल कर स्रवण करते हैं। इस प्रकार आयोडीन-वाष्पें उठती हैं जिन्हें मिट्टी या पत्थर के बने पात्रों में जिन्हें उडेल (Udell) कहते हैं ठंढा कर लेते हैं। एक दूसरे से क्रमशः संयुक्त कई उडेल इस काम के लिये पंक्तियों में रक्खे जाते हैं।

चित्र १२८— उडेल द्वारा आयोडीन बनाना

$$2KI + MnO_2 + 3H_2SO_4 = I_2 + 2KHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

पोर्सिलेन के कड़ाहों में ऊर्ध्वपातन करके आयोडीन का फिर शोधन कर लिया जाता है।

१ टन केल्प या राख से इस प्रकार १२ पौंड के लगभग आयोडीन मिलता है।

केलीचे से आयोडीन—केलीचे अर्थात् चिली के शौरे के विलयन से सोडियम नाइट्रेट पृथक् कर लेने के अनन्तर जो मातृद्रव रह जाता है उसमें प्रति लीटर ४.५ ग्राम सोडियम आयोडेट, $NaIO_3$, होता है। इसके अतिरिक्त इस द्रव में कुछ सोडियम नाइट्रेट, सलफेट, और क्लोराइड और कुछ मेगनीशियम लवण भी होते हैं। इस द्रव में सोडियम बाइ-सलफाइट की ठीक उतनी ही मात्रा छोड़ी जाती है जितना आयोडीन अवक्षिप्त करने के लिये काफी हो। यह काम सीसे के अस्तर लगे पीपों में किया जाता है। प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार हैं—

$$NaIO_3 + 3NaHSO_3 = NaI + 3NaHSO_4$$

$$NaIO_3 + 5NaI + 6NaHSO_4 = 3H_2O + 6Na_2SO_4 + 3I_2$$

कभी कभी ये प्रतिक्रियायें हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की उपस्थिति में की जाती हैं—

$$NaIO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HIO_3 \qquad \times 2$$

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2SO_3 \qquad \times 5$$

$$2HIO_3 + 5H_2SO_3 = I_2 + 5H_2SO_4 + H_2O$$

$$2NaIO_3 + 2H_2SO_4 + 5NaHSO_3 = 7NaHSO_4 + 5I_2 + H_2O$$

इस प्रकार जो आयोडीन का अवक्षेप आता है, उसे निचोड़ते हैं, फिर धोकर सुखाते हैं और बाद को उडेलों में ऊर्ध्वपातन करके शोध लेते हैं।

आयोडीन में बहुधा क्लोरीन की अशुद्धि होती है। अतः इसे अलग करने की सरल विधि इस प्रकार है— ढके हुये बीकर में आयोडीन लो और इसके ऊपर थोड़ा सा सान्द्र पोटैसियम आयोडाइड विलयन डालो। मिश्रण को तब तक गरम करो जब तक आयोडीन गल न जाय। फिर विलयन को ठंढा कर लो। इस विधि से इसका क्लोरीन निकल जायगा।

$$Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$$

बाजार से जो आयोडीन मिलता है, उसमें थोड़ा सा आयोडीन क्लोराइड ICl, कुछ आयोडीन ब्रोमाइड IBr, और कुछ सायनोजन आयोडाइड, CNI, होता है। ये सभी वाष्पशील पदार्थ हैं, और ऊर्ध्वपातन द्वारा इन्हें नहीं पृथक् किया जा सकता है। पर यदि इस अशुद्ध आयोडीन में थोड़ा सा पोटैसियम आयोडाइड पीस कर मिला दें और फिर ऊर्ध्वपातन करें, तो शुद्ध आयोडीन मिलेगा।

आयोडीन के गुण—आयोडीन धूसर-श्याम वर्ण का ठोस मणिभीय पदार्थ है। इसमें धातुओं की सी आभा होती है। यह रॉम्भिक आकार के पत्रों में मणिभीकृत होता है। यदि १८०° पर काँच के ऊपर इसकी हलकी तह जमायी जाय तो यह पारदर्शक प्रतीत होता है। आयोडीन में क्लोरीन की सी विशिष्ट गन्ध होती है। अधिक मात्रा में इसकी वाष्पें आँख और नाक के प्रति कष्टकर होती हैं। आयोडीन ११४° पर पिघलता है और १८४° पर उबलता है। यह द्रवणांक से नीचे भी काफी वाष्पशील है और बैंजनी रंग की वाष्पें देता है। इसका वाष्प-घनत्व १२८ है अतः इसका अणु द्वि-परमाणुक (I_2) है। यह वाष्पें हवा से ६ गुना भारी हैं।

आयोडीन पानी में कम ही विलेय है। संतृप्त विलयन में लगभग ०.०११ प्रतिशत आयोडीन होता है। (१८° पर ३६१६ भाग जल में १ भाग, ५५° पर १०८४ भाग जल में १ भाग)। इसके विलयन का रंग भूरा-पीला होता है। यह विलयन रख छोड़ने पर निम्न प्रकार विभक्त हो जाता है—

$$2I_2 + H_2O \rightleftharpoons 4HI + O_2$$

परन्तु आयोडीन पोटैसियम आयोडाइड की विद्यमानता में पानी में बहुत घुल सकता है। पोटैसियम आयोडाइड के साथ यह KI_3 रूप का यौगिक बनाता है—

$$KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3 \rightleftharpoons K^+ + I_3^-$$

यह पोटैसियम त्रिआँयोडाइड विलयन में I_3^- आयन देता है। परन्तु यह आयन भी शीघ्र विभक्त होकर मुक्त आयोडीन देती है —

$$I_3^- = I^- + I_2$$

अतः लगभग सभी प्रतिक्रियाओं में आयोडीन का पोटैसियम आयोडाइड में विलयन उसी प्रकार व्यवहार करता है मानो यह आयोडीन का विलयन ही हो।

आयोडीन क्लोरोफार्म और कार्बन द्विसलफाइड में अच्छी तरह विलेय है। विलयन का रंग बैंजनी होता है। एलकोहल, ईथर और अन्य ऑक्सीजन युक्त विलायकों में विलयन का रंग भूरा होता है—संभवतः विलायक और आयोडीन का कोई यौगिक बनता हो।

आयोडीन क्षार तत्वों के आयोडाइडों के साथ निम्न प्रकार के बहु-आयोडाइड भी बनाता है— CsI_3, CsI_5, RbI_3, KI_7 आदि।

आयोडीन, पोटैसियम आयोडाइड, पानी (तीनों आधा आधा औंस) और एक १ पिंट शोधित स्पिरिट (अथवा मेथिलेटेड स्पिरिट) मिला कर जो विलयन बनता है उसे **टिंक्चर आव् आयोडीन** कहते हैं।

आयोडीन ऑक्सीजन से सीधे संयुक्त नहीं होता। हाइड्रोजन के साथ इसका योग होकर हाइड्रोजन आयोडाइड बनता है। प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है—

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

यह प्रतिक्रिया बहुत धीमी है, परन्तु प्लैटिनम की विद्यमानता में इसका वेग बढ़ जाता है। आयोडीन वाष्प और हाइड्रोजन का मिश्रण तप्त प्लैटिनम स्पंज के ऊपर प्रवाहित करना चाहिये।

अन्य हैलोजन तत्त्वों की अपेक्षा आयोडीन कम क्रियावान् है। अधातुओं में यह केवल फॉसफोरस, क्लोरीन और फ्लोरीन से सीधे संयुक्त होता है। धातुयें इसके साथ काफी उग्रता से संयुक्त होती हैं, फिर भी उतनी उग्रता से नहीं जितनी कि क्लोरीन या ब्रोमीन के साथ।

अन्य हैलोजनों की अपेक्षा आयोडीन कम प्रबल उपचायक है। फिर भी यह सलफाइट को सलफेट में, आर्सेनाइट को आर्सेनेट में, एवं हाइड्रोजन सलफाइड को गन्धक में परिणत कर देता है। सभी प्रतिक्रियाओं में हाइड्रोआयोडिक ऐसिड बनता है—

$$H_2O + I_2 \rightarrow 2HI + O$$
$$H_2SO_3 + O = H_2SO_4$$
$$Na_3AsO_3 + O = Na_3AsO_4$$
$$H_2S + O = H_2O + S$$

इनमें से अधिकांश प्रतिक्रयाओं का उपयोग अनुमापन में किया जाता है।

आयोडीन का विलयन हाइपो के योग होने पर नीरङ्ग पड़ जाता है, प्रतिक्रिया में सोडियम चतुःथायोनेट बनता है—

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग भी अनुमापन में होता है।

आयोडीन का हलका विलयन स्टार्च (निशास्ता) के विलयन के साथ सुन्दर नीला रंग देता है। १० लाख भाग विलयन में एक भाग ही आयोडीन क्यों न हो, यह स्टार्च के विलयन के साथ हलका नीला रङ्ग देगा। इस

प्रयोग के आधार पर आयोडीन की सूक्ष्म मात्राओं की पहिचान की जा सकती है। प्रयोग करने के लिये स्टार्च के ताजे बने विलयन का प्रयोग करना चाहिये। कई दिन का रक्खा हुआ स्टार्च विलयन उदविच्छेदित होने पर ऐसे यौगिक देता है जो आयोडीन के साथ ठीक रंग नहीं देते।

हाइड्रोआयोडिक ऐसिड या हाइड्रोजन आयोडाइड, HI—यह ऐसिड आयोडाइडों और ऐसिडों के योग से सीधा नहीं बन सकता। हाइड्रोजन और आयोडीन वाष्पें तप्त प्लैटिनम स्पंज या प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस की विद्यमानता में संयुक्त होकर हाइड्रोआयोडिक ऐसिड देती हैं जिसका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। साथ में जो आयोडीन वाष्पें भी संगृहीत हुई हों उन्हें नम लाल फॉसफोरस के योग से अलग कर देते हैं।

आयोडीन के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके भी हाइड्रोआयोडिक ऐसिड का विलयन प्राप्त किया जा सकता है। प्रतिक्रिया में अवक्षिप्त गन्धक को छान कर अलग कर देते हैं।

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

आयोडीन को पानी में आस्रसित करते हैं और फिर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करते हैं जब तक कि आयोडीन का सब रङ्ग उड़ न जाय।

हाइड्रोजन आयोडाइड बनाने की सरल विधि लाल फॉसफोरस, पानी, और आयोडीन के योग से है। शुष्क फ्लास्क में लाल फॉसफोरस और आयोडीन का मिश्रण लेते हैं और थिसेलफनेल से थोड़ा थोड़ा करके पानी मिश्रण पर छोड़ते हैं। यदि गैस बहुत तेजी से निकले तो फ्लास्क को ठंढा कर लेना चाहिये—

$$2P + 5I_2 + 8H_2O = 10HI + 2H_3PO_4$$

संभवतः प्रतिक्रिया में पहले फॉसफोरस आयोडाइड बनता है, जो बाद को पानी से विभक्त होकर हाइड्रोआयोडिक ऐसिड देता है—

$$PI_5 + 5H_2O = 5HI + H_3PO_4 + H_2O$$

प्रतिक्रिया द्वारा हाइड्रोजन आयोडाइड गैस निकलती है, उसे पानी में प्रवाहित करके घोल लिया जाता है।

हाइड्रोजन आयोडाइड के गुण—यह नीरंग धूमवान् गैस है। इसमें तीक्ष्ण गन्ध होती है। १ आयतन जल में १०° पर यह ४२५ आयतन विलेय है। ०° पर ४ वायुमंडल के दाब पर यह द्रवीभूत किया जा सकता

है। द्रव का कथनांक –३५·५° और हिमांक –५०·८° है। इसकी वाष्पों का सापेक्ष घनत्व ६३·६४ है। सोडियम संरस के योग से यह दिखाया जा सकता है कि दो आयतन हाइड्रोजन आयोडाइड में से १ आयतन हाइड्रोजन बनता है।

$$2HI + 3Na = 2NaI + H_2$$
२ आयतन १ आयतन

इसके सान्द्र विलयन को गरम करने पर समक्वाथी अर्थात् **स्थिर कथनांक का मिश्रण** प्राप्त होता है जो १२६° पर उबलता है और जिसमें भार की अपेक्षा से ५७ प्रतिशत ऐसिड होता है। इसका ताजा विलयन नीरंग होता है पर हवा में यह विलयन पीला पड़ जाता है—

$$4HI + O_2 = 2H_2O + I_2$$

शुष्क हाइड्रोजन आयोडाइड और शुष्क ऑक्सीजन का मिश्रण भी धूप में रखने पर इसी प्रतिक्रिया के अनुसार विभक्त होकर आयोडीन देता है।

स्वतः हाइड्रोजन आयोडाइड धूप में रक्खा हुआ विभक्त होता रहता है। विक्टर मेयर (Victor Meyer) के एक प्रयोग में १० दिन में विभाजन ६० प्रतिशत और १ वर्ष में ८८ प्रतिशत हुआ।

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

गरम करने पर यह विभाजन और अधिक वेग से होता है। साम्यावस्था ३५०° पर १८·३ प्रतिशत पर और ४४४° पर ७८ प्रतिशत पर स्थापित होती है। २५०° से नीचे के तापक्रम पर विभाजन बहुत धीरे होता है। स्पंजी प्लैटिनम की उपस्थिति में विभाजन का वेग और बढ़ जाता है।

हाइड्रोजन आयोडाइड के विलयन को ठंढा करने पर कई हाइड्रेट पृथक् होते हैं—

$HI.2H_2O$	द्रवणांक –४३°
$HI.3H_2O$	,, –४८°
$HI.4H_2O$	,, –३६·५°

यह ऐसिड क्लोरीन या ब्रोमीन के योग से आयोडीन मुक्त कर देता है—

$$2HI + Cl_2 = 2HCl + I_2$$

अथवा $2HI + Br_2 = 2HBr + I_2$

$$2I^- + Cl_2 = 2Cl^- + I_2$$

लगभग प्रत्येक उपचायक पदार्थ हाइड्रोआयोडिक ऐसिड का उपचयन कर देता है, और आयोडीन मुक्त होता है। ये प्रतिक्रियायें पोटैसियम आयोडाइड और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ की जा सकती हैं--

$$KI + H_2SO_4 = KHSO_4 + HI$$

(१) हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ—

$$2HI + H_2O_2 = 2H_2O + I_2$$

(२) नाइट्रिक ऐसिड के साथ—

$$6HI + 2HNO_3 = 4H_2O + 2NO + 3I_2$$

(३) परसलफेट के साथ—

$$K_2S_2O_8 + 2HI = K_2SO_4 + H_2SO_4 + I_2$$

नीचे लिखी निम्न प्रतिक्रियाओं में भी हाइड्रोआयोडिक ऐसिड या आयोडाइडों से आयोडीन निकलता है—

(१) सोडियम नाइट्राइट और पोटैसियम आयोडाइड के मिश्रण से हलके ऐसिड की उपस्थिति में—

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2 \quad \times 2$$
$$KI + H_2SO_4 = KHSO_4 + HI \quad \times 2$$
$$2HNO_2 + 2HI = 2H_2O + 2NO + I_2$$

$$2NaNO_2 + 2KI + 4H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2KHSO_4 + 2H_2O + 2NO + I_2$$

(२) फेरिक क्लोराइड के साथ—

$$2FeCl_3 + 2HI \rightleftharpoons 2FeCl_2 + I_2 + 2HCl$$

(३) ताम्र सलफेट पोटैसियम आयोडाइड के साथ पहले तो क्यूप्रिक आयोडाइड, CuI_2, देता है जो अस्थायी होने के कारण तत्काल स्वतः विभाजित होकर क्यूप्रस आयोडाइड, Cu_2I_2, और आयोडीन देता है—

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI_2 + 2K_2SO_4$$
$$2CuI_2 = Cu_2I_2 + I_2$$

(४) पोटैसियम द्विक्रोमेट के आम्ल विलयन के साथ—

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

$$KI + H_2SO_4 = KHSO_4 + HI \quad [\times 6]$$

$$2HI + O = H_2O + I_2 \quad [\times 3]$$

$$K_2Cr_2O_7 + 11H_2SO_4 + 6KI = 8KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3I_2$$

(५) पोटैसियम परमैंगनेट का विलयन भी आम्ल पोटैसियम आयोडाइड के साथ—

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

$$KI + H_2SO_4 = KHSO_4 + HI \quad [\times 10]$$

$$2HI + O = H_2O + I_2 \quad [\times 5]$$

$$2KMnO_4 + 14H_2SO_4 + 10KI = 12KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5I_2$$

आयोडाइड—हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के लवणों को आयोडाइड कहते हैं। इनकी कुछ प्रतिक्रियायें ऊपर दी जा चुकी हैं। रजत, थैलस और क्यूप्रस आयोडाइड के समान कुछ आयोडाइडों को छोड़ कर शेष आयोडाइड पानी में विलेय हैं। आयोडाइडों के विलयन में सिलवर नाइट्रेट का विलयन छोड़ने पर सिलवर आयोडाइड का पीला अवक्षेप आता है, जो नाइट्रिक ऐसिड और अमोनिया के विलयनों में अविलेय है।

सभी आयोडाइड मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर आयोडीन वाष्पें देते हैं। आयोडाइड के विलयनों को आम्ल करके इनमें सोडियम नाइट्राइट छोड़ने पर भी आयोडीन मुक्त होता है। इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग आयोडाइडों की पहिचान में किया जाता है।

पोटैसियम आयोडाइड—लोहे के चूरे को पानी और आयोडीन के साथ घोटने पर फेरस आयोडाइड, FeI_2, बनता है। इसके विलयन में पोटैसियम कार्बोनेट छोड़ते हैं—

$$FeI_2 + K_2CO_3 = FeCO_3 \downarrow + 2KI$$

छान कर फेरस कार्बोनेट का अवक्षेप अलग कर लेते हैं। विलयन को सुखा कर आयोडाइड के मणिभ प्राप्त हो जाते हैं।

गोविन्द, लमपक, और हरि। रसरत्नसमुच्चय के रचयिता वाग्भट्ट का पिता सिंहगुप्त भी प्रसिद्ध चिकित्सक था। ऊपर २७ व्यक्तियों के जो नाम दिए हैं, उनमें एक व्यक्ति यशोधन है। सम्भवतः इसका शुद्ध पाठ यशोधर हो। यशोधर का एक ग्रंथ रसप्रकाश-सुधाकर मिलता है। यह ग्रंथ रसरत्नसमुच्चय से मिलता-जुलता है। ऐसा प्रतीत होता है कि रसरत्नसमुच्चय कोई मौलिक ग्रंथ नहीं है। यह रसार्णव एवं सोमदेव और यशोधर के अन्य ग्रंथों का संग्रह-मात्र है।

यशोधर को ही जस्ता धातु बनाने की विधि का श्रेय देना चाहिए। इस विधि का उल्लेख हम ऊपर कर आए हैं। यशोधर ने अपने ग्रंथ "रसप्रकाश-सुधाकर" में साफ-साफ लिखा है कि उसने ये प्रयोग स्वयं अपने हाथ से किए, और अतः ये अनुभवसिद्ध हैं।

इसी समय का एक ग्रंथ रसकल्प है जो रुद्रयामल तंत्र का एक भाग है। इसमें गोविन्द, स्वच्छन्द भैरव आदि रसायनज्ञों के नामों का उल्लेख भी है; रसकल्प में पारे मारने की विधि, महारस, रस, उपरस, ८ प्रकार के गन्धक, अनेक प्रकार की फिटकरी (सौराष्ट्री), ३ प्रकार के कासीस (कासीस, पुष्पकासीस और हीरकासीस), २ प्रकार के गैरिक, सोना मारने की विधि (नौसादर-चूलिकलवण, गन्धक, चित्रार्द्रभस्म, और गोमूत्र के योग से), ताम्रसत्व, और रसकसत्व (जस्ता) आदि का उल्लेख है।

विष्णुदेव-विरचित एक और ग्रंथ रसराजलक्ष्मी है। इसमें इसने पूर्व-वर्ती तंत्रों और रसायनज्ञों का उल्लेख किया है, और इस दृष्टि से इस ग्रंथ का ऐतिहासिक महत्त्व है।

विष्णुदेव ने निम्न आचार्यों और ग्रंथों के प्रति कृतज्ञता प्रदर्शित की है—रसार्णव, काकचण्डीश्वर, नागार्जुन, व्याडि, स्वच्छन्द, दामोदर, वासुदेव, भगवद् गोविन्द, चरक, सुश्रुत, हारीत, वाग्भट्ट, आत्रेयादि। ये सब तेरहवीं शताब्दी तक के आचार्य हैं।

संवत् १५५७ आश्विन कृष्ण ५ सोमवार को मथनसिंह ने रसनक्षत्र-मालिका ग्रंथ पूर्ण किया। इस ग्रंथ में पहले पहल अफीम का उल्लेख आता है।

लगभग इसी समय का एक ग्रन्थ पार्वतीपुत्र नित्यनाथ विरचित रस-रत्नाकर है। इस ग्रन्थ में शिव-रचित रसार्णव, रसमंगलदीपिका, नागार्जुन, चर्पटिसिद्धि, वाग्भट्ट और सुश्रुत का उल्लेख है।

मरक्यूरिक आयोडाइड—पोटैसियम आयोडाइड और मरक्यूरिक क्लोराइड के योग से मरक्यूरिक आयोडाइड का सेंदुरी रंग का सुन्दर अवक्षेप आता है।

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl$$

यह आयोडाइड दो प्रकार का होता है। एक तो लाल जो १२६° के नीचे स्थायी है और दूसरा पीला जो १२६° के ऊपर स्थायी है।

मरक्यूरिक आयोडाइड पोटैसियम आयोडाइड के आधिक्य में विलेय है—

$$2KI + HgI_2 = K_2HgI_4$$

विलयन में से पोटैसियम मरक्यूरिक आयोडाइड के मणिभ प्राप्त होते हैं।

आयोडीन एक-क्लोराइड, ICl—क्लोरीन गैस को आयोडीन के ऊपर प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$I_2 + Cl_2 = 2ICl$$

यह गहरे लाल रंग का द्रव है, जो रक्खे रहने पर (विशेषतया त्रिक्लोराइड के सूक्ष्म अंश की उपस्थिति में) ठोस पड़ जाता है। ठोस पड़ने पर जो पदार्थ पहली बार बनता है वह १४° पर द्रवीभूत होता है, पर थोड़ी देर रख छोड़ने पर यह दूसरा स्थायी रूपान्तर देता है जिसका द्रवणांक २७·२° है। इसके रवे सुन्दर लाल सुई ऐसे होते हैं। यदि द्रव आयोडीन क्लोराइड को १४° के नीचे तक ठंढा कर लिया जाय और फिर इस द्रव में यदि पहले रूपान्तर के एक-दो मणिभ छोड़े जायँ, तो समस्त क्लोराइड के पहले रूपान्तर के मणिभ मिलेंगे। यदि द्रव में दूसरे रूपान्तर के मणिभों का वपन किया जाय, तो दूसरे रूपान्तर के ही मणिभ द्रव में से पृथक् होंगे।

पानी के योग से आयोडीन एक-क्लोराइड विभाजित हो जाता है—

$$5ICl + 3H_2O = HIO_3 + 2I_2 + 5HCl$$

इसी प्रकार क्षारों के योग से क्लोराइड, आयोडेट और आयोडाइड बनते हैं—

$$3ICl + 6KOH = KIO_3 + 2KI + 3KCl + 3H_2O$$

आयोडीन और अम्लराज के योग से भी आयोडीन क्लोराइड बनता है। पोटैसियम क्लोरेट और आयोडीन को गरम करने पर भी यह बनता है। यह ९७·४° पर उबलता है।

आयोडीन त्रिक्लोराइड, ICl_3—यह आयोडीन अथवा आयोडीन क्लोराइड पर क्लोरीन के आधिक्य से बनता है—

$$ICl + Cl_2 \rightleftharpoons ICl_3$$

यह उत्क्रमणीय प्रतिक्रिया है, क्योंकि त्रिक्लोराइड एक-क्लोराइड में विभक्त हो जाता है। ६७° के ऊपर यह विभाजन शतप्रतिशत होता है।

आयोडीन पंचौक्साइड को हाइड्रोजन क्लोराइड में गरम करने पर भी त्रिक्लोराइड बनता है—

$$I_2O_5 + 10HCl = 2ICl_3 + 5H_2O + 2Cl_2$$

यह नीबू के से पीले रंग का मणिभीय पदार्थ है। यह भी क्षारों के योग से आयोडेट, क्लोराइड और आयोडाइड में विभक्त हो जाता है।

आयोडीन लवण—आयोडीन को हैम ऐसीटिक ऐसिड में घोल कर यदि क्लोरीन एकौक्साइड, Cl_2O, से प्रतिकृत करें तो **आयोडीन ऐसीटेट**, $I(CH_3COO)_3$, लवण बनता है।

आयोडीन सलफेट, $I_2(SO_4)_3$, और **आयोडीन परक्लोरेट**, $I(ClO_4)_3 2H_2O$, भी बनाये गये हैं। आयोडीन त्रिक्लोराइड के समान इन लवणों में आयोडीन की संयोज्यता ३ है।

आयोडीन को निर्जल परक्लोरिक ऐसिड में घोल कर और ठंढा करके ओज़ोन की प्रतिक्रिया से आयोडीन परक्लोरेट बनता है—

$$I_2 + 6HClO_4 + O_3 = 2I(ClO_4)_3 + 3H_2O$$

आयोडीन पंचफ्लोराइड, IF_5—यह आयोडीन और फ्लोरीन के योग से बनता है। इसका द्रवणांक ८°, और क्वथनांक ९७° है।

आयोडीन के ऑक्साइड और ऑक्सि-ऐसिड—आयोडीन के तीन ऑक्साइड, IO_2 (या I_2O_4), I_4O_9 और I_2O_5 पाये जाते हैं। इनके संबन्धित सब ऑक्सि-ऐसिड तो नहीं, पर निम्न विख्यात हैं—

ऑक्साइड	ऑक्सि-ऐसिड
—	हाइपो आयोडस HOI
आयोडीन द्विऑक्साइड, IO_2 या I_2O_4	—
आयोडीन पंचौक्साइड, I_2O_5	आयोडिक HIO_3
—	परायोडिक $HIO_4 \cdot 2H_2O$ या H_5IO_6

आयोडीन ऑक्साइड—शुष्क आयोडीन और ओज़ोन के योग से पीला ऑक्साइड, I_4O_9, मिलता है—

$$2I_2 + 9O_3 = I_4O_9 + 9O_2$$

ठंडे नाइट्रिक ऐसिड और आयोडीन के योग से नीबू के रंग सा पीला चूर्ण द्विऑक्साइड, IO_2 या I_2O_4 का प्राप्त होता है।

$$I_2 + 8HNO_3 = 4H_2O + 8NO_2 + I_2O_4$$

आयोडिक ऐसिड को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर भी यह बनता है।

यह द्विऑक्साइड १८०° तक गरम करने पर आयोडीन और आयोडीन पंचौक्साइड देता है—

$$5I_2O_4 = 4I_2O_5 + I_2$$

आयोडीन पंचौक्साइड, I_2O_5—यह आयोडिक ऐसिड को २००° तक गरम करने पर मिलता है—

$$2HIO_3 = H_2O + I_2O$$

यह श्वेत ठोस पदार्थ है। ३००° तक गरम करने पर यह गलता और फिर विभक्त हो जाता है—आयोडीन और ऑक्सीजन पृथक् पृथक् हो जाते हैं। यह पदार्थ कार्बन एकौक्साइड को द्विऑक्साइड में परिणत कर देता है—

$$5CO + I_2O_5 = 5CO_2 + I_2$$

आयोडीन पंचौक्साइड पानी में घुल कर आयोडिक ऐसिड देता है।

$$I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3$$

हाइपोआयोडस ऐसिड, HIO—ठंडे हलके कास्टिक सोडा के विलयन में आयोडीन घुल कर एक पीला सा विलयन देता है जिसमें केसर की सी गन्ध होती है। इस विलयन में थोड़ा सा हाइपोआयोडस ऐसिड होता है जो निम्न प्रतिक्रियाओं से बना है—

$$I_2 + 2KOH \rightleftharpoons KI + KIO + H_2O$$

$$KIO + H_2O \rightleftharpoons HIO + KOH$$

अथवा यह समझना चाहिये कि आयोडीन के अणु का उदविच्छेदन हुआ है—

$$I_2 + H.OH \rightleftharpoons HI + I.OH$$

इस प्रतिक्रिया से स्पष्ट है कि HIO यौगिक को क्षीण भस्म I.(OH) समझना चाहिये, न कि ऐसिड।

ताजे अवक्षिप्त मरक्यूरिक ऑक्साइड और जलीय आयोडीन विलयन को हिलाने पर भी हाइपोआयोडस ऐसिड बनता है—

$$2HgO + 2I_2 + H_2O = HgI_2 . HgO + 2HIO$$

जब आयोडीन का क्षार में ताजा विलयन बनता है तो विलयन की गन्ध से, इसके रंग से और इसकी उपचायक और विरंजन प्रतिक्रियाओं से यह स्पष्ट हो जाता है कि विलयन में आयोडीन का कोई निम्नतर ऑक्साइड बना है। इस विलयन के योग से नील-रंग उड़ जाता है; हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन में से ऑक्सीजन निकलने लगता है, मैंगनस सलफेट का विलयन भूरे रंग का मैंगनिक हाइड्रौक्साइड, $Mn(OH)_3$, का अवक्षेप देता है—

$$I_2 + KOH = KI + HIO$$

$$HIO \rightleftharpoons HI + O$$

$$H_2O_2 + HIO = H_2O + HI + O_2$$

$$2MnSO_4 + 5KOH + HIO = 2Mn(OH)_3 + 2K_2SO_4 + KI$$

आयोडीन और हलके कास्टिक विलयन में एलकोहल छोड़ कर गरम किया जाय तो आयोडोफॉर्म का पीला अवक्षेप आवेगा—

$$C_2H_5OH + 4I_2 + 6KOH = CHI_3 + HCOOK + 5KI + 5H_2O$$

पोटैसियम हाइपोआयोडाइट का विलयन रख छोड़ने पर धीरे धीरे और गरम करने पर शीघ्र ही पोटैसियम आयोडेट और आयोडाइड में परिणत हो जाता है—

$$3KIO = KIO_3 + 2KI$$

आयोडिक ऐसिड, HIO_3—पानी की उपस्थिति में ओज़ोन और आयोडीन के योग से यह ऐसिड बनता है —

$$I_2 + 5O_3 + H_2O = 2HIO_3 + 5O_2$$

आयोडीन को दसगुने (भार के हिसाब से) नाइट्रिक ऐसिड (घनत्व १·५) के साथ उबालने पर भी यह बनता है—

$$10HNO_3 + I_2 = 2HIO_3 + 4H_2O + 10NO_2$$

क्लोरिक ऐसिड और आयोडीन के योग से भी यह बनता है—

$$2HClO_3 + I_2 = 2HIO_3 + Cl_2$$

यही ऐसी प्रतिक्रिया है जिसमें आयोडीन क्लोरीन को विस्थापित करने में समर्थ होता है। इस काम के लिये बेरियम क्लोरेट के उबलते विलयन में गरम हलका सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ो। बेरियम सलफेट का अवक्षेप नीचे बैठ जायगा। क्लोरिक ऐसिड को निथार लो। एक फ्लास्क में आयोडीन लेकर क्लोरिक ऐसिड के विलयन को इस पर डालो। प्रतिक्रिया आरम्भ करने के लिये थोड़ा सा गरम करो। विलयन में वायु प्रवाहित कर के उसमें से क्लोरीन निकाल दो। अब सावधानी से विलयन को सुखाओ। इस प्रकार आयोडिक ऐसिड के मणिभ मिलेंगे।

यदि आयोडीन को पानी में आस्रसित करें और फिर उसमें क्लोरीन प्रवाहित करें, तो भी आयोडिक ऐसिड बनेगा।

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 11HCl + 2HIO_3$$

सिलवर ऑक्साइड डाल कर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड दूर कर लेते हैं (अविलेय सिलवर क्लोराइड बनता है जिसे छान डालते हैं)।

आयोडिक ऐसिड के श्वेत मणिभ पानी में बहुत विलेय हैं, पर एल-कोहल में लगभग सर्वथा अविलेय हैं। गरम करने पर (२५०°) ये आयो-डीन पंचौक्साइड देते हैं।

यह ऐसिड अपचायक पदार्थों के साथ आयोडीन देता है। नीले लिटमस पत्र को यह पहले तो लाल करता है (क्योंकि ऐसिड है), और फिर नीरंग कर देता है (क्योंकि उपचायक है)। कोयला, गन्धक और फॉसफोरस इसके साथ मिला कर गरम करने पर दमकते हुये जलने लगते हैं।

आयोडिक ऐसिड और सलफ्यूरस ऐसिड में प्रतिक्रिया धीरे धीरे समय के अनुसार अग्रसर होती है। दोनों को मिलाने पर कुछ क्षण तो प्रतिक्रिया चलती ही नहीं (आवेश काल), फिर एकदम विलयन पीला पड़ जाता है (मुक्त आयोडीन से)—

$$HIO_3 + 2H_2SO_3 = HI + 3H_2SO_4$$
$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$$
$$I_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HI + H_2SO_4$$

आयोडीन फिर सलफ्यूरस ऐसिड के साथ प्रतिकृत होकर हाइड्रोजन आयोडाइड देता है। यह हाइड्रोजन आयोडाइड फिर आयोडिक ऐसिड के साथ प्रतिक्रिया करता है। इस प्रकार की शृंखला चलती रहती है।

आयोडिक ऐसिड हाइड्रोजन सलफाइड को उपचित करके गन्धक देता है—

$$5H_2S + 2HIO_3 = I_2 + 6H_2O + 5S$$

इसी प्रकार दूसरी भी उपचायक प्रतिक्रियायें इस ऐसिड द्वारा होती हैं, जिनका सामान्य समीकरण इस प्रकार है—

$$2HIO_3 = H_2O + I_2 + 5O$$

आयोडेट—कास्टिक पोटाश के सान्द्र विलयन को आयोडीन के साथ गरम करने पर पोटैसियम आयेाडेट, KIO_3, बनता है।

$$6KOH + 3I_2 = KIO_3 + 5KI + 3H_2O$$

यह कम ही विलेय है अतः विलयन के ठंढे होने पर इसके मणिभ पृथक् होने लगते हैं।

पोटैसियम क्लोरेट के सान्द्र विलयन को आयोडीन के साथ गरम करने पर भी पोटैसियम आयेाडेट बनता है—

$$2KClO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Cl_2$$

आयेाडिक ऐसिड वस्तुतः द्विभास्मिक ऐसिड है, इसे $H_2I_2O_6$ लिखना चाहिये। इसके तीन प्रकार के लवण देखे जाते हैं—

(१) सामान्य पोटैसियम आयोडेट, KIO_3

(२) ऐसिड पोटैसियम आयोडेट, $KIO_3.HIO_3$ या KH_2IO_6

(३) द्विऐसिड पोटैसियम आयोडेट, $KIO_3.\ 2HIO_3$

ऐसिड पोटैसियम आयोडेट और ऐसिड पोटैसियम सक्सिनेट (सक्सिनिक ऐसिड का ऐसिड लवण) के मणिभ समरूप हैं।

आयेाडेट मॉलिबडिक, टंग्सटिक और फॉसफोरिक ऐसिडों के साथ संकीर्ण यौगिक भी बनाते हैं।

आयोडेटों की पहिचानें सलफ्यूरस ऐसिड के साथ की जाती है। दोनों के परस्पर योग से आयोडीन निकलता है जो स्टार्च के विलयन के साथ नीला रंग देता है।

आयोडिक ऐसिड का सूत्र $HO-\overset{++}{I}\begin{matrix}\nearrow \overset{=}{O} \\ \searrow O\end{matrix}$ है (जैसा कि क्लोरिक ऐसिड का)।

परआयोडिक ऐसिड—$HIO_4 . 2H_2O$ या H_5IO_6—यद्यपि आयोडीन सप्तौक्साइड, I_2O_7, नहीं ज्ञात है, इसका हाइड्रेट परआयोडिक ऐसिड पाया गया है। यदि आयोडिक ऐसिड के सान्द्र विलयन का विद्युत् विच्छेदन किया जाय, और विलयन को काफी ठंढा रक्खा जाय, लेड परौक्साइड से आवृत्त सीसे के प्लेट को धनद्वार (ऐनोड) बनाया जाय, और इस ऐनोड को रन्ध्रमय सेल में रक्खा जाय, एवं हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में डूबे हुये प्लैटिनम को कैथोड (ऋण द्वार) माना जाय, तो **परायोडिक ऐसिड, HIO_4**, बनता है।

इसके विलयन को सुखाने पर इसमें से जलग्राही नीरंग मणिभ $HIO_4 . 2H_2O$ के मिलते हैं। इन्हें शून्य में गरम करने पर HIO_4 बनता है। इसके मणिभों का क्वथनांक १३३° है। ये १४०° तक गरम करने पर विभाजित हो जाते हैं—

$$2H_5IO_6 = I_2O_5 + 5H_2O + O_2$$

यह ऐसिड प्रबल अम्ल है और अच्छा उपचायक है।

यदि पोटैसियम आयोडेट के विलयन में थोड़ा सा पोटैसियम क्रोमेट मिला कर ऊपर की भाँति ही विद्युत् विच्छेदन किया जाय तो अविलेय **पोटैसियम परआयोडेट, KIO_4**, बनता है।

१० प्रतिशत कास्टिक सोडा के उबलते विलयन में आयोडीन उबाल कर क्लोरीन प्रवाहित करने पर **ऐसिड सोडियम परआयोडेट, $Na_2H_3IO_6$**, का अवक्षेप आता है। रजत नाइट्रेट के विलयन के साथ १००° पर यह काला अवक्षेप Ag_3IO_5 का देता है।

बेरियम परआयोडेट, $Ba_5(IO_6)_2$—बेरियम आयोडेट को रक्त-ताप तक गरम करने पर बेरियम परआयोडेट बनता है--

$$5Ba(IO_3)_2 = Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2$$

यह बहुत स्थायी है। हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से यह परआयोडिक ऐसिड बनता है—

$$Ba_5(IO_6)_2 + 5H_2SO_4 = 5BaSO_4 \downarrow + 2H_5IO_6$$

काल्पनिक आयोडिक सप्तौक्साइड, I_2O_7, और जल के योग से कई प्रकार के परआयोडेट बनते हैं—

$I_2O_7 + H_2O = 2HIO_4$ ...(मेटापरआयोडेट, KIO_4)

$I_2O_7 + 2H_2O = H_4I_2O_9$...(द्विपरआयोडेट, $Na_4I_2O_9$)

$I_2O_7 + 3H_2O = 2H_3IO_5$.. (मेसोपरआयोडेट, Ag_3IO_5)

$I_2O_7 + 5H_2O = 2H_5IO_6$...(पैरापरआयोडेट, $Ba_5(IO_6)_2$)

ऐस्टेटीन, At

[Astatine]

फ्लोरीन से लेकर आयोडीन तक तो हैलोजन तत्त्व लवणों के रूप में प्रकृति में पाये जाते हैं। परन्तु इसी समूह में ८५ परमाणु-संख्या वाला एक स्थान आवर्त संविभाग में खाली है। लगभग सन् १६४६ में सेग्रे (Segre) और उसके सहकारियों ने कृत्रिम विधि से ८५ परमाणु संख्या का एक तत्त्व तैयार किया। यह तत्त्व अस्थायी है, इसलिए उन्होंने इसका नाम ऐस्टेटीन दिया। २०६ परमाणुभार वाले बिसमथ का इन्होंने एलफा कणों से संघर्ष कराया। संघर्ष द्वारा प्रति परमाणु दो न्यूट्रोन निकल गये और एस्टेटीन बना—

$$\overset{२०६}{B_{83}} + \overset{४}{He_2} \rightarrow \overset{२११}{At_{85}} + \overset{१}{2N_0}$$

पोलोनियम से बीटा-कण निकलने पर इसी तत्त्व के एक अन्य समस्थानिक का बनना देखा गया है—

$$\overset{२१४}{Po_{84}} = \overset{२१४}{At_{85}} + \text{बीटा कण}$$

ऐस्टेटीन तत्त्व का अर्धजीवन काल ७.५ घंटे है।

प्रश्न

१ फ्लोरीन अपने समूह के अन्य हैलोजन तत्त्वों से किस बात में भिन्न है?

२. "फ्लोरीन का तत्व रूप में तो कोई महत्त्व नहीं है, पर इसके अनेक यौगिक बड़े उपयोगी और विशेष गुणों से संपन्न सिद्ध हुए हैं।" इस उक्ति की विवेचना करो। (आगरा, १६३०)

३. फ्लोरीन तत्त्व कैसे प्राप्त किया जा सकता है? इसके बनाने और प्रयोग करने में क्या सावधानियाँ रखनी पड़ती हैं? क्लोरीन के गुणों से इसके गुणों की तुलना करो। (पंजाब, १६४०)

४. आयोडीन और ब्रोमीन तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम बताओ। हैलोजन

• समूह का आवर्त्त संविभाग में क्या स्थान है, विवेचना पूर्वक लिखो। टेल्यूरियम और आयोडीन की स्थिति में क्या अपवाद है?

५. कई हैलजनों से बने पारस्परिक यौगिकों का सूक्ष्म वर्णन दो।

६. हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड विलयन में कैसे तैयार करोगे, और इस विलयन में निर्जल ऐसिड कैसे बनाओगे? पोटैसियम क्लोराइड और पोटैसियम फ्लोराइड में पहिचान कैसे करोगे? (आगरा, १९३१)

७. ब्रोमीन तत्त्व किस प्रकार तैयार किया जाता है? इससे होनेवाली कुछ उपचयन प्रतिक्रियायें दो।

८. क्लोरीन के ऑक्साइड कौन कौन प्रसिद्ध हैं? इन्हें कैसे बनाओगे?

९. क्लोरीन बनाने की व्यापारिक विधियाँ कौन कौन सी हैं? इसके उपयोग से विरंजक चूर्ण कैसे बनते हैं? इस चूर्ण का संगठन क्या है? विरंजक चूर्ण में प्राप्य क्लोरीन कितनी है, कैसे निकालोगे? (आगरा, १९३४)

१०. (क) पारे के पीले अवक्षिप्त ऑक्साइड पर क्लोरीन गैस की प्रतिक्रिया से क्या बनता है?

(ख) पोटैसियम क्लोरेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से क्या बनता है?

(ग) पोटैसियम क्लोरेट पर आयोडीन की प्रतिक्रिया से क्या होता है?

११. क्लोरिक और परक्लोरिक ऐसिड और इसके लवणों का सूक्ष्म-वर्णन दो।

१२. क्या आवर्त्त संविभाग में फ्लोरीन और हाइड्रोजन को उचित स्थान मिला है? विवेचना करो। (नागपुर, १९४४)

१३. हैलोजनों के हाइड्र-ऐसिडों की परस्पर तुलना करो। हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड अन्यों से किस बात में भिन्न है?

१४. हाइड्रोआयोडिक ऐसिड कैसे बनाओगे? इसके क्या उपयोग हैं?

१५. पोटैसियम आयोडाइड, पोटैसियम क्लोरेट, सोडियम हाइपोक्लोराइट, और पोटैसियम आयोडेट कैसे बनाते हैं?

१६. पोटैसियम आयोडाइड विलयन पर (१) आयोडीन की, (२) नाइट्रिक ऐसिड की, (३) ताम्र सलफेट विलयन की और (४) क्लोरीन की क्या प्रतिक्रियायें होती हैं?

१७. हैलोजनों के ऑक्साइड और ऑक्सि-अम्लों की तुलना करो। (लखनऊ, १९४९)

अध्याय २३

सप्तम समूह के तत्त्व (२)

मैंगनीज़, मैसूरियम और रेनियम

[Manganese, Masurium and Rhenium]

सप्तम समूह के क–उपसमूह में तीन तत्त्व हैं, जिनमें से मैंगनीज़ ही अधिक उल्लेखनीय है। शेष मैसूरियम (टेकनीशियम) और रेनियम हैं जो प्रकृति में बहुत कम पाये जाते हैं। इन तीनों के परमाणुओं का ऋणाणु उपक्रम नीचे दिया जाता है। मैसूरियम का उपक्रम काल्पनिक है।

२५ मैंगनीज़ (Mn)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d⁵. ४s².

४३ मैसूरियम (Ma)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d¹⁰. ४s². ४p⁶. ४d⁵. ५s².

७५ रेनियम (Re)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d¹⁰. ४s². ४p⁶. ४d¹⁰. ४f¹⁴. ५s². ५p⁶. ५d⁵. ६s².

इन तत्त्वों के परमाणुओं के बाह्यतम उपकक्ष में दो ऋणाणु s^2 हैं, जिससे स्पष्ट है, कि स्थायी यौगिकों में इन तत्त्वों की संयोज्यता दो है। बाह्यतम उपकक्ष से पूर्व के उपकक्ष में $s^2p^6\ d^5$ स्थिति है।

वस्तुतः मैंगनीज़ और रेनियम के यौगिकों में इन तत्त्वों की संयोज्यतायें बहुत परिवर्तनशील पायी जाती हैं। दोनों तत्त्वों के ४-५ ऑक्साइड पाये जाते हैं, जिनमें से कई आम्ल हैं। इन दोनों के ही पर-लवण (परमैंगनेट और पररेनेट) स्थायी यौगिक हैं।

मैंगनीज़ और हैलोजैन तत्त्वों में समानतायें—यद्यपि मैंगनीज़ हैलोजन समूह का है पर यह उन तत्त्वों से मुख्य सभी बातों में भिन्न है। हैलोजन तत्व अधातु हैं पर मैंगनीज़ धातु है। क्लोरीन और ब्रोमीन के बीच का होने के कारण यह तत्व द्रव या गैस होना चाहिये था, पर यह ठोस पदार्थ है। आयोडीन तत्त्व के लवणों, त्रिक्लोराइड, ICl_3, ऐसीटेट $I(CH_3CoO)_3$, फॉसफेट, IPO_4, आदि में आयोडीन त्रिसंयोज्य है।

मैंगनीज अपने स्थायी लवणों में द्विसंयोज्य है, पर कुछ मैंगनिक लवणों में यह आयोडीन के समान त्रिसंयोज्य है–$MnCl_3$, $Mn(CH_3COO)_3$ और $MnPO_4$। आयोडीन से इस प्रकार मैंगनीज़ की कुछ समानता अवश्य है। इसी प्रकार मैंगनीज़ का एक ऑक्साइड, Mn_2O_7 है जो Cl_2O_7 और I_2O_7 से मिलता जुलता है। इस प्रकार परक्लोरिक ऐसिड, $HClO_4$, और परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$, भी संगठन में समान हैं। इनके लवण पोटैसियम परक्लोरेट, $KClO_4$ और पोटैसियम परमैंगनेट, $KMnO_4$ के मणिभ भी समाकृतिक हैं। रजत परक्लोरेट और रजत परमैंगनेट दोनों पानी में लगभग अविलेय हैं।

मैंगनीज़ और क्रोमियम—मैंगनीज़ धातु कई बातों में क्रोमियम से मिलती जुलती है। शुद्ध क्रोमियम चाँदी के समान श्वेत, पर मैंगनीज़ धूसर श्वेत रंग का है। इन दोनों के ही द्रवणांक बहुत ऊँचे हैं— क्रोमियम का १६१५° है, और मैंगनीज़ का १२४५°। दोनों के ही लवण रंगीन होते हैं। क्रोमियम के क्रोमस लवण अस्थायी और क्रोमिक स्थायी होते हैं, पर मैंगनीज़ के मैंगनस स्थायी और मैंगनिक अस्थायी होते हैं। क्रोमियम और मैंगनीज़ दोनों धातुयें और उनके लवण अनुचुम्बकीय हैं। क्रोमियम जिस प्रकार क्रोमिक ऐसिड देता है, उसी प्रकार मैंगनीज़ मैंगनिक ऐसिड देता है। क्रोमेट और द्विक्रोमेट लवण मैंगनेट और परमैंगनेट के समान समझे जा सकते हैं। ये क्रोमियम या मैंगनीज़ के ऑक्साइडों को क्षार (जैसे सोडियम कार्बोनेट) और उपचायक पदार्थ (जैसे शोरा) के साथ गला कर बनाये जाते हैं।

क्रोमियम के CrO, Cr_2O_3, CrO_3 आदि कई ऑक्साइड हैं। इसी प्रकार मैंगनीज़ के MnO, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_2O_7 आदि कई ऑक्साइड पाये जाते हैं।

मैंगनीज़ और रेनियम—मैंगनीज़ के समान रेनियम भी कई ऑक्साइड देता है—Re_2O_7 (जैसे Mn_2O_7), ReO_2 (जैसे MnO_2), ReO_3 (जैसे MnO_3) आदि। मैंगनीज़ के सप्तौक्साइड स्थायी हैं, पर रेनियम का सप्तौक्साइड Re_2O_7 बहुत स्थायी है। द्विऑक्साइड तो दोनों के देखने में एक से ही काले लगते हैं।

मैंगनीज़ लवणों में उल्लेखनीय संयोज्यता २ है, पर रेनियम के यौगिकों में ७ है। रेनियम लवण के सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड विलयन में हाइड्रोज़न,

सलफाइड प्रवाहित करने पर Re_2S_7 सलफाइड का अवक्षेप आता है। मैंगनीज़ के लवण अमोनिया के विलयन में MnS सलफाइड का अवक्षेप देते हैं।

मैंगनीज़ के अस-यौगिकों में संयोज्यता २ और इक में ३ है पर रेनियम के २ और ३ संयोज्यता के यौगिक अस्थायी परन्तु ४, ५, ६ और ७ संयोज्यता वाले यौगिक स्थायी हैं।

रेनियम से प्राप्त पररेनिक ऐसिड, $HReO_4$, में उपचायक गुण बहुत कम हैं, यद्यपि परमैंगनिक ऐसिड में उपचायकता प्रबल है। पोटैसियम परमैंगनेट गरम करने पर विभक्त हो जाता है, परन्तु पोटैसियम पररेनेट गरम करने पर भी स्थायी है। पररेनेट आयन-ReO_4^- नीरंग है, यद्यपि परमैंगनेट आयन -MnO_4^-, रंगीन होती है।

रेनियम और ऑसमियम—आवर्त्त संविभाग में रेनियम तत्त्व टंग्सटन (समूह ६) और ऑसमियम (समूह ८) के बीच में स्थित है। वस्तुतः रेनियम ऑसमियम तत्त्व से अधिक मिलता जुलता है। टंग्सटन का द्रवणांक ३२६०° और ऑसमियम का २५००° है। रेनियम का द्रवणांक (३१६०°) दोनों के बीच का है। रेनियम क्लोरीन के प्रवाह में गरम करने पर काला रेनियम चतुः क्लोराइड, $ReCl_4$, देता है जो ऑसमियम चतुः क्लोराइड, $OsCl_4$, से मिलता जुलता है। इससे बना पोटैसियम रेनिक्लोराइड, K_2ReCl_6, पोटैसियम ऑसमि-क्लोराइड, K_2OsCl_6, के समान है। पररेनेट आयन ReO_4^- टंग्सटेट आयन WO_4^- के समान नीरंग है। कैलसियम टंग्सटेट, $CaWO_4$, कैलसियम पररेनेट, $CaReO_4$, के समाकृतिक है।

मैंगनीज़ के अयस्क और खनिज—संसार के समस्त देशों की अपेक्षा भारतवर्ष में सबसे अधिक मैंगनीज़ की खोदाई होती है। मैंगनीज़ का उपयोग लोहे के कारखानों में अधिक है, अतः जब से लोहे का व्यवसाय देश में बढ़ा है, मैंगनीज़ के व्यवसाय को भी प्रोत्साहन मिला है। भारतवर्ष में लोहे के अयस्कों से मिश्रित मैंगनीज के अयस्क पाये जाते हैं। सापेक्षतः शुद्ध मैंगनीज अयस्कों में ४०–६३ प्रतिशत मैंगनीज और ० से १० प्रतिशत लोहा होता है। मैंगेनिफेरस लोह अयस्कों में ५–३० प्रतिशत मैंगनीज और ३०–६५ प्रतिशत लोहा होता है। फेरुगिनस मैंगनीज अयस्कों में २५–५० प्रतिशत मैंगनीज और १०–३० प्रतिशत लोहा होता है।

देश में शुद्ध पायरोलूसाइट (pyrolusite), MnO_2, मद्रास आदि प्रान्तों में पाया जाता है। छिंदवाड़ा में (मध्यप्रान्त में ब्रौनाइट, (braunite), Mn_2O_3, और मैंगनीज सिलिकेट राडोनाइट, (rhodonite), $MnSiO_3$, होता है। नागपुर, बालाघाट (मध्यप्रान्त), के ओन्भर, सिंहभूमि आदि स्थानों में भी मैंगनीज़ के अयस्क पाये जाते हैं।

पायरोलूसाइट, और ब्रौनाइट के अतिरिक्त मैंगनीज के अन्य अयस्क हौसमेनाइट (hausmannite), Mn_3O_4 ; और मैंगेनाइट (manganite), $Mn_2O_3 . H_2O$ हैं।

धातुकर्म—सन् १७४० में पौट (Pott) ने और सन् १७७४ में शीले (Scheele) ने पायरोलूसाइट की परीक्षा की। इसके अनन्तर गान (Gahn) ने पहली बार मैंगनीज द्विऑक्साइड अयस्क को कोयले के साथ गरम करके मैंगनीज़ धातु तैयार की—

$$MnO_2 + 2C = Mn + 2CO$$

इस विधि से जो धातु बनी उसमें कुछ कार्बन भी था। यदि कोयला गणित मात्रा से कम लिया जाय, और मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और कोयले के मिश्रण को बिजली की भट्टी में गरम किया जाय तो शुद्ध मैंगनीज़ धातु बनती है। तापक्रम ११००° से ऊपर चाहिये।

आजकल धातु ऐल्यूमिनो-तापन विधि द्वारा बनायी जाती है। मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को रक्त-ताप तक गरम करने पर यह त्रिमैंगनिक चतुः ऑक्साइड, Mn_3O_4, में परिणत हो जाता है। इसे ऐल्यूमीनियम चूर्ण के साथ मिला कर मूषा में मेगनीशियम तार द्वारा जलाते हैं। प्रतिक्रिया में स्वयं इतना ताप उत्पन्न होता है कि पदार्थ गरम होकर सफेद दहकने लगते हैं।

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 4Al_2O_3 + 9Mn$$

इस प्रकार बनी धातु काफी शुद्ध होती है।

सान्द्र मैंगनस क्लोराइड विलयन के विद्युत्-विच्छेदन द्वारा अतिशुद्ध मैंगनीज़ मिलता है। कैथोड पारे का लेना चाहिये।

$$\left\{\begin{matrix} Mn \\ + \\ Hg \end{matrix}\right. \leftarrow Mn^{++} \leftarrow MnCl_2 \rightarrow 2Cl^- \rightarrow Cl_2$$

पारे के कैथोड पर ऐनोड पर

मैंगनीज़ धातु कैथोड पर जमा होती है। यहाँ यह पारे से मिल जाती है। शून्य में २५०° पर स्रवण करके पारे को अलग कर लेते हैं।

धातु के गुण—यह धूसर श्वेत रंग की मृदु धातु है। इसका घनत्व ७.२ है और आपेक्षिक ताप ०.१०७। यह १२४५° पर गलती है। क्वथनांक १६००° है।

यदि मैंगनीज़ में कार्बन न हो, तो यह धातु हवा से उपचित नहीं होती। मैंगनीज़ का महीन चूर्ण हवा में जलता है। यह धातु पानी को ठंडे तापक्रम पर ही विभक्त करती है और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 \downarrow + H_2 \uparrow$$

यह हलके अम्लों में विलेय है, और मैंगनस लवण बनते हैं—

$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4$$

मैंगनीज़ में जो कार्बन होता है, वह मैंगनीज़ कार्बाइड के रूप में माना जा सकता है। ऐसा होने पर पानी की प्रतिक्रिया और भी सरलता से होती है—

$$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

अतिशुद्ध धातु (जैसी विद्युत् विच्छेदन से मिलती है) संभवतः पानी से प्रतिक्रिया नहीं करती। तप्तभाप से भी थोड़ा ही असर होता है।

१२२०° के ऊपर मैंगनीज़ नाइट्रोजन से सीधे संयुक्त होता है और नाइट्राइड Mn_5N_2 और Mn_3N_2 बनते हैं। तप्त धातु पर अमोनिया प्रवाहित करने पर भी ये नाइट्राइड बनते हैं।

मैंगनीज़ धातु का अनेक मिश्र-धातुओं में उपयोग होता है। मामूली इस्पात में ०·१ से ०·३ प्रतिशत तक मैंगनीज़ होता है। ढलवाँ लोहे में २ प्रतिशत होता है। "मैंगनीज़ इस्पात" में तो १० प्रतिशत तक मैंगनीज़ होता है। यह मिश्र-धातु भंगुर न होते हुये भी बड़ी कठोर होती है। साधारण इस्पात की अपेक्षा इस पर नमक, पानी और रासायनिक द्रव्यों का कम असर होता है।

फेरोमैंगनीज़ (Ferromanganese) मिश्र-धातु में ७०-८० प्रतिशत मैंगनीज़, और ०·३ प्रतिशत से कम कार्बन होता है। स्पीगल (Spiegel) में २०-३२ प्रतिशत मैंगनीज़ और ०·३ प्रतिशत से अधिक कार्बन होता है। मैंगनीज़ ब्रॉञ्ज़ (काँसा विशेष) में ताँबा, मैंगनीज़ और जस्ता होते हैं। मैंगनिन (manganin) में ८३ भाग ताँबा, १३ भाग मैंगनीज़

और ४ भाग निकेल होते हैं। इसका उपयेाग बिजली की कुंडलियों के बनाने में होता है। ५५ भाग ताँबा, १५ भाग ऐल्यूमीनियम और ३० भाग मैंगनीज़ मिला कर जो मिश्रधातु बनती है, वह चुम्बकीय है।

मैंगनीज़ के ऑक्साइड—मैंगनीज़ के ६ ऑक्साइड मिलते हैं, जिनमें इसकी विभिन्न संयोज्यतायें व्यक्त हैं।

संयो. ज्यता	ऑक्साइड	प्रकृति	लवण
२	मैंगनस, MnO	प्रबल भास्म	मैंगनस, $MnCl_2$ आदि
२,३	मैंगनो-मैंगनिक Mn_3O_4 $MnO + Mn_2O_3$	मिश्रित	—
३	मैंगनिक, Mn_2O_3	कुछ भास्म	मैंगनिक, $Mn_2(SO_4)_3$ आदि
४	द्विऑक्साइड, MnO_2	कुछ आम्ल	मैंगनाइट, $CaMnO_3$ आदि
६	त्रिऑक्साइड, MnO_3	आम्ल	मैंगनेट, K_2MnO_4 आदि
७	सप्तौक्साइड, Mn_2O_7	आम्ल	परमैंगनेट, $KMnO_4$ आदि

मैंगनस ऑक्साइड, MnO—मैंगनीज़ के किसी भी उच्चतर ऑक्साइड को हाइड्रोजन में गरम करने पर यह बनता है—

$$MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$$

यदि हाइड्रोजन में थोड़ा सा भी हाइड्रोजन क्लोराइड हो तो इस ऑक्साइड के सुन्दर हरे रंग के मणिभ मिलते हैं। मैंगनस ऑक्ज़ेलेट को गरम करके भी यह बनाया जा सकता है—

$$MnC_2O_4 = MnO + CO + CO_2$$

यह अस्थायी पदार्थ है और शीघ्र ही हवा में उपचित होकर त्रिमैंगनिक चतुः-ऑक्साइड, Mn_3O_4 या मैंगनिक ऑक्साइड, Mn_2O_3, बन जाता है। इसकी प्रकृति भस्मों की सी है। ऐसिडों के येाग से यह मैंगनस लवण बनता है—

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$$

मैंगनस हाइड्रौक्साइड, $Mn(OH)_2$ —मैंगनस लवणों पर क्षारीय विलयनों के प्रभाव से जो अवक्षेप आता है, वह मैंगनस हाइड्रौक्साइड का है—

$$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2 \downarrow + 2NaCl$$

या

$$Mn^{++} + 2OH^- = Mn(OH)_2 \downarrow$$

हवा या किसी भी उपचायक पदार्थ के योग से यह सफेद अवक्षेप भूरा पड़ जाता है जो मैंगनिक हाइड्रौक्साइड, $MnO(OH)$, का है।

$$2Mn(OH)_2 + O = 2MnO(OH) + H_2O$$

प्रकृति में जो **मैंगनाइट** अयस्क मिलता है वह भी यही है—

$$2MnO(OH) = Mn_2O_3 + H_2O$$

यह मैंगनिक हाइड्रौक्साइड पोटैसियम आयोडाइड के आम्ल विलयन में से आयोडीन मुक्त करता है।

त्रिमैंगनस चतुःऑक्साइड या मैंगनो-मैंगनिक ऑक्साइड, Mn_3O_4—प्रकृति में जो **हौसमेनाइट** ऑक्साइड मिलता है वह यह है। मैंगनीज़ के किसी भी ऑक्साइड को हवा में रक्ततप्त करने पर यह बनता है—

$$6MnO + O_2 = 2Mn_3O_4$$

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

ठंढे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में यह ऑक्साइड घुल कर लाल विलयन देता है जिसमें मैंगनस सलफेट और मैंगनिक सलफेट दोनों ही हैं—

$$Mn_3O_4 + 4H_2SO_4 = MnSO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

ऐसीटिक ऐसिड के साथ मैंगनस ऐसीटेट का विलयन और मैंगनीज़ सेस्क्वि-ऑक्साइड का अवक्षेप मिलता है—

$$Mn_3O_4 + 2CH_3 \cdot COOH = Mn(CH_3COO)_2 + H_2O + Mn_2O_3 \downarrow$$

इन प्रतिक्रियाओं से स्पष्ट है कि यह मैंगनस और मैंगनिक ऑक्साइड का सम-मिश्रण है—

$$Mn_3O_4 \equiv MnO + Mn_2O_3 \equiv Mn(MnO_2)_2$$

इसे **मैंगनस मैंगनाइट** भी समझ सकते हैं।

मैंगनीज सेस्क्वि (एकाध) ऑक्साइड या मैंगनिक ऑक्साइड, Mn_2O_3—प्रकृति में जो ब्रौनाइट अयस्क मिलता है, वह यह है। मैंगनस कार्बोनेट को पानी में आलम्बित करके क्लोरीन प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$3MnCO_3 + Cl_2 = Mn_2O_3 + MnCl_2 + 3CO_2$$

जो कार्बोनेट अप्रतिकृत बच रहे, उसे हलके नाइट्रिक ऐसिड द्वारा अलग कर लेते हैं। यह इस अम्ल में घुल जाता है, पर मैंगनीज़ सेस्क्वि-ऑक्साइड पर इस ऐसिड का असर बहुत ही कम होता है। यह भूरे रंग का चूर्ण है। हलके ऐसिड इसे धीरे धीरे मैंगनिक लवणों में परिणत करते हैं। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह क्लोरीन देता है—

$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_3 + 3H_2O$$

$$2MnCl_3 = 2MnCl_2 + Cl_2$$

यद्यपि इस ऑक्साइड से सम्बन्ध रखने वाला हाइड्रौक्साइड, $Mn(OH)_3$, नहीं पाया जाता, इसका निर्जल रूप, मैंगेनाइट, $MnO(OH)$, बनता है जिसका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। हलके नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह मैंगनस नाइट्रेट और मैंगनीज़ द्विऑक्साइड देता है।

$$2MnO(OH) + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + 2H_2O$$

मैंगनीज़ द्विऑक्साइड, MnO_2 —प्रकृति में यह पायरोलूसाइट के रूप में मिलता है। मैंगनस नाइट्रेट को तब तक गरम करो जब तक लाल वाष्पें निकल न जायं, और फिर नाइट्रिक ऐसिड से योग कर (जिसमें निम्नतर ऑक्साइड घुल जायँगे), फिर छान कर बचे हुये बिना घुले पदार्थ को १५०°–१६०° पर ४०–६० घंटे तक गरम करो तो शुद्ध मैंगनीज़ द्विऑक्साइड मिल सकता है।

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

यह काला चूर्ण है जो पानी में अविलेय है।

मैंगनस लवणों के विलयनों को विरंजन चूर्ण, पोटैसियम परमैंगनेट, सोडियम हाइपोक्लोराइट आदि से उपचित करें, तो भूरे अवक्षेप मिलते हैं। इन अवक्षेपों में MnO_2 सूत्र से कम ही ऑक्सीजन होता है।

मैंगनीज़ द्विऑक्साइड रक्ततप्त किये जाने पर थोड़ा सा ऑक्सीजन दे डालता है और मैंगनो-मैंगनिक ऑक्साइड बन जाता है—

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

हलके अम्लों से द्विऑक्साइड बहुधा प्रतिक्रिया नहीं करता, मामूली तौर पर बना हलका हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड इसके साथ क्लोरीन देता है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड इसके साथ गरम किये जाने पर पहले तो मैंगनीज़ चतुःक्लोराइड, $MnCl_4$ बनाता है, पर इसमें से क्लोरीन निकल जाने पर क्रमशः मैंगनिक और मैंगनस क्लोराइड रह जाते हैं—

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$
$$2MnCl_4 = 2MnCl_3 + Cl_2$$
$$2MnCl_3 = 2MnCl_2 + Cl_2$$
$$\overline{MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2}$$

हलके सलफ्यूरिक ऐसिड का इस द्विऑक्साइड पर कोई असर नहीं होता पर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम होने पर यह मैंगनस सलफेट और ऑक्सीजन देता है—

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

ठंढे तापक्रम पर संभवतः मैंगनिक सलफेट भी बनता है—

$$MnO_2 + 2H_2SO_4 = Mn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

मैंगनीज़ द्विऑक्साइड में उपचायक गुण हैं। हलके सलफ्यूरिक ऐसिड और ऑक्ज़ेलिक ऐसिड के साथ यह कार्बन द्विऑक्साइड देता है—

$$H_2C_2O_4 + MnO_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + 2CO_2 + MnSO_4$$

हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की उपस्थिति में यह फेरस सलफेट को भी उपचित करके फेरिक सलफेट देता है —

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

इन प्रतिक्रियाओं के आधार पर ऑक्ज़ेलिक ऐसिड की सहायता से पायरोलूसाइट का अनुमापन किया जाता है। अनुमापन फेरस सलफेट से भी कर सकते हैं, पर ऑक्जेलिक ऐसिड से फल अच्छे आते हैं।

पायरोलूसाइट की शुद्धता निकालना—प्रकृति में जो पायरोलूसाइट पाया जाता है, उसमें शत प्रतिशत मैंगनीज़ द्विऑक्साइड नहीं होता। इसमें कितना शुद्ध द्विऑक्साइड है यह निम्न विधियों से निकालते हैं—

(१) तौल कर पायरोलूसाइट को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के आधिक्य

के साथ गरम करो। जितना इसमें द्विऑक्साइड होगा, उसी के हिसाब से क्लोरीन निकलेगा। इस क्लोरीन को पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में प्रवाहित करो। जितना क्लोरीन होगा उतने के हिसाब से ही आयोडीन निकलेगा। इस आयोडीन का हाइपो से अनुमापन कर लो।

$$MnO_2 \equiv Cl_2 \equiv I_2 \equiv 2Na_2S_2O_3$$

(२) पायरोलूसाइट की तुली मात्रा लो। इसमें ऑक्ज़ेलिक ऐसिड की तुली मात्रा (दुगुनी के लगभग) छोड़ दो। अब हलका सलफ्यूरिक ऐसिड डाल कर उबालो। पायरोलूसाइट में जितना मैंगनीज द्विऑक्साइड होगा, उसी के हिसाब से ऑक्ज़ेलिक ऐसिड की मात्रा का उपचयन होगा। पोटैसियम परमैंगनेट से अनुमापन करके मालूम कर लो कि कितना ऑक्ज़ेलिक बच रहा। शेष उपचित हुआ समझो।

$$MnO_2 \equiv H_2C_2O_4 \equiv \frac{2}{5} KMnO_4$$

ऑक्ज़ेलिक ऐसिड के स्थान पर फेरस सलफेट (या फेरस अमोनियम सलफेट) लेकर भी यह प्रयोग कर सकते हैं--

$$MnO_2 \equiv 2FeSO_4 \equiv \frac{2}{5} KMnO_4$$

मैंगनीज़ त्रिऑक्साइड, MnO_3—यदि पोटैसियम परमैंगनेट को ठंडे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलें और फिर विलयन को धीरे धीरे निर्जल सोडियम कार्बोनेट के ऊपर छोड़ें, तो लाल बैंजनी रंग के बादल उठते हैं जिन्हें चुल्लि-नलियों द्वारा ठंढा करके द्रव किया जा सकता है। यह मैंगनीज़ त्रिऑक्साइड है।

प्रतिक्रिया में पहले भास्मिक मैंगनिक सलफेट, $(MnO_3)_2SO_4$, बनता है (देखो पृ० १०१७), जो बाद को त्रिऑक्साइड देता है—

$$(MnO_3)_2SO_4 + 2Na_2CO_3 = 4MnO_3 + 2CO_2 + O_2 + 2Na_2SO_4$$

यह लाल वाष्पशील जलग्राही ठोस पदार्थ है। पानी में यह घुल कर मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और परमैंगनिक ऐसिड देता है—

$$MnO_3 + H_2O = H_2MnO_4 \quad \times 3$$

$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + 2H_2O + MnO_2$$

$$\therefore 3MnO_3 + H_2O = 2HMnO_4 + MnO_2$$

मैंगनीज़ त्रिऑक्साइड क्षारों के योग से मैंगनेट देता है—

$$2NaOH + MnO_3 = Na_2MnO_4 + H_2O$$

इस प्रकार यह आम्ल प्रवृत्ति का ऑक्साइड है। इसके लवण मैंगनेट कहलाते हैं। किसी भी मैंगनीज़ लवण को क्षार (सोडियम कार्बोनेट) और सोडियम नाइट्रेट के समान उपचायक पदार्थ के साथ गला कर ये बनाये जा सकते हैं। इनका रंग हरा होता है। क्षार और उपचायक के साथ प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है—

$$2NaOH + MnO_2 + O = Na_2MnO_4 + H_2O$$

ये हरे मैंगनेट अधिक पानी या अम्ल के साथ लाल विलयन देते हैं, जो परमैंगनेट का है। साथ ही साथ मैंगनीज़ द्विऑक्साइड का अवक्षेप भी आता है—

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + 4KOH + MnO_2$$

अथवा

$$2K_2MnO_4 + 2H_2SO_4 = 2KMnO_4 + 2K_2SO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$

मैंगनीज़ सप्तौक्साइड, Mn_2O_7—पोटैसियम परमैंगनेट पर सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से ठंढे तापक्रम पर यह बनता है। यदि सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का प्रयोग किया जाय, तो पहले तो परमैंगनिक सलफेट $(MnO_3)_2SO_4$ बनता है जो सलफ्यूरिक ऐसिड के आधिक्य में घुल जाता है। इसमें थोड़ा थोड़ा पानी छोड़ने पर सप्तौक्साइड तेल के समान पृथक् होता है—

$$2KMnO_4 + 2H_2SO_4 = (MnO_3)_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = Mn_2O_7 + H_2SO_4$$

यह लाल भूरा तेल सा पदार्थ है। घनत्व २·४। इसमें क्लोरीन सी गन्ध होती है। गरम करने पर यह विस्फोट के साथ विभक्त होता है।

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + O_2$$

प्रतिक्रिया में मैंगनीज़ द्विऑक्साइड के चकत्ते पृथक् होते हैं। पानी के योग से यह परमैंगनिक ऐसिड देता है—

$$H_2O + Mn_2O_7 = 2HMnO_4$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है। इसके योग से लकड़ी या काग़ज़ जल उठता है।

यह ऐसिड हैम ऐसीटिक ऐसिड में बिना परिवर्त्तित हुये घुल जाता है।

मैंगनीज़ के ऑक्सि-ऐसिड और उनके लवण—मैंगनीज के तीन ऑक्सि-ऐसिडों की कल्पना की जा सकती है जिनमें से केवल एक परमैंगनिक ऐसिड, शुद्धावस्था में प्राप्त किया जा सका है। परन्तु लवण तीन ऐसिडों के प्राप्त हैं।

ऐसिड	लवण
मैंगनस ऐसिड, H_2MnO_3	मैंगनाइट जैसे $CaMnO_3$, Na_2MnO_3 आदि
मैंगनिक ऐसिड, H_2MnO_4	मैंगनेट जैसे Na_2MnO_4
परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$	परमैंगनेट जैसे $KMnO_4$

मैंगनाइट—जब मैंगनीज़ द्विऑक्साइड, (विशेषतया जब यह सजल अवस्था में हो) क्षारों से प्रभावित होता है, तो जो यौगिक बनता है उसे मैंगनाइट (manganite) कहते हैं—

$$2NaOH + MnO_2 = Na_2MnO_3 + H_2O$$
$$CaO + MnO_2 = CaMnO_3$$

वेल्डन विधि में क्लोरीन निकल जाने के बाद जो मैंगनीज़ द्विऑक्साइड बचता है, उसे पुनः प्राप्त करने के लिये कैलसियम मैंगनाइट का उपयोग करते हैं।

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2 + CaCl_2$$
$$Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O = CaO.MnO_2 + 2H_2O$$

बहुत संभव है कि मैंगनाइट निश्चित यौगिक न हों, ये केवल मिश्रण या श्लैष या कोलायडीय विलय हों।

मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को कॉस्टिक पोटाश के साथ गरम करके पोटैसियम मैंगनाइट बनता है। पर यदि हवा या ऑक्सीजन मिल गया, तो यह मैंगनेट में परिणत हो जाता है।

मैंगनेट—यदि मैंगनीज द्विऑक्साइड को कास्टिक सोडा या पोटाश के साथ हवा के प्रचुर प्रवाह में गलाया जाय तो हरा पदार्थ मिलता है वह मैंगनेट होता है—

$$4KOH + 2MnO_2 + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

यह प्रतिक्रिया और तीव्रता से होती है, यदि मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और

कास्टिक पोटाश के साथ ही कोई उपचायक पदार्थ जैसे पोटैसियम नाइट्रेट या क्लोरेट मिला दिया जाय और तब गलाया जाय।

यदि इस हरे पदार्थ को थोड़े से ठंढे पानी में घोल लिया जाय तो मैंगनेट का हरा सा विलयन मिलेगा। शून्य में इस विलयन को वाष्पीभूत करने पर गहरे हरे रंग के रवे, $K_2 MnO_4$, के या $Na_2 MnO_4 \cdot 10H_2O$, के मिलेंगे। ये रवे क्रमशः पोटैसियम सलफेट, $K_2 SO_4$, और सोडियम सलफेट, $Na_2 SO_4 . 10H_2 O$, के समाकृतिक हैं।

सोडियम मैंगनेट का उपयोग कीटाणुनाशक दवा के रूप में होता है क्योंकि यह प्रबल उपचायक है।

जैसा कि आगे बताया जायगा, यदि मैंगनेटों के विलयन में बहुत सा पानी छोड़ दिया जाय, या अम्ल डाले जायँ, अथवा कार्बन द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय, तो यह परमैंगनेट में परिणत हो जायँगे—

$$3K_2 MnO_4 + 2H_2 O = 4KOH + 2KMnO_4 + MnO_2$$

$$3K_2 MnO_4 + 2CO_2 = 2K_2 CO_3 + 2KMnO_4 + MnO_2 .$$

$$3K_2 MnO_4 + 2H_2 SO_4 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2 SO_4 + 2H_2 O .$$

अथवा

$$3MnO_4^{--} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2 O$$

परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$—मैंगनेट और परमैंगनेट की उपर्युक्त प्रतिक्रियाओं का अध्ययन सन् १६५६ में ग्लौबर (Glauber) ने किया था। मैंगनेट और परमैंगनेट के बीच में रंग का जो परिवर्त्तन होता है, उसके आधार पर शीले (Scheele) ने मैंगनेट का नाम "खनिज गिरगिट" (mineral chamelion) रक्खा था।

सन् १८३२ में मिटशरलिक (Mitscherlich) ने यह दिखाया कि हरे और लाल रंग के दोनों पदार्थ दो भिन्न भिन्न अम्लों—**मैंगनिक ऐसिड** $H_2 MnO_4$ और **परमैंगनिक ऐसिड**, $HMnO_4$—के लवण हैं। ये लवण क्रमशः सलफेटों और परक्लोरेटों के समाकृतिक हैं।

मिटशरलिक ने यह भी देखा कि पोटैसियम मैंगनेट के लवण में यदि क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय, तो पोटैसियम मैंगनेट बनता है—

$$2K_2 MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

मैंगनेटों के लवणों में ऐसिड डालने से मैंगनिक ऐसिड नहीं मिलता, बल्कि परमैंगनेट मिलता है।

(१) यदि मैंगनस सलफेट के विलयन को लेड द्विऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के साथ उबाला जाय, तो परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$, मिलता है।

$$MnSO_4 + H_2O = MnO + H_2SO_4 \quad [\times 2]$$
$$2MnO + H_2O + 5O = 2HMnO_4$$
$$2MnSO_4 + 3H_2O + 5O = 2HMnO_4 + 2H_2SO_4$$

मैंगनस लवण को (१) पोटैसियम ब्रोमेट और सलफ्यूरिक ऐसिड, अथवा (१) अमोनियम परसलफेट, सिल्वर नाइट्रेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करके भी परमैंगनिक ऐसिड मिल सकता है।

(२) पोटैसियम परमैंगनेट के सान्द्र विलयन में सिल्वर नाइट्रेट डाल कर मणिभीकृत करने पर सिल्वर परमैंगनेट के मणिभ मिलते हैं।

$$AgNO_3 + KMnO_4 = AgMnO_4 + KNO_3$$

सिलवर परमैंगनेट और बेरियम क्लोराइड के योग से बेरियम परमैंगनेट मिलता है जो विलेय है—

$$2AgMnO_4 + BaCl_2 = Ba(MnO_4)_2 + 2AgCl \downarrow$$

अब बेरियम परमैंगनेट के विलयन में हल्के सलफ्यूरिक ऐसिड की उचित मात्रा छोड़ी जाय, तो परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$, का विलयन मिलेगा और बेरियम सलफेट का अवक्षेप पृथक् हो जावेगा।

$$Ba(MnO_4)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HMnO_4$$

परमैंगनिक ऐसिड के लाल विलयन को शून्य में सुखाने पर बैंजनी रंग के सुन्दर मणिभ मिलते हैं।

यह ऐसिड स्थायी है। इसका विलयन शीघ्र ही विभक्त होकर ऑक्सीजन देने लगता है—

$$4HMnO_4 = 4MnO_2 + 2H_2O + 3O_2$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है।

पोटैसियम परमैंगनेट, $KMnO_4$—जैसा कहा जा चुका है, यह लवण मैंगनीज़-द्विऑक्साइड को कास्टिक पोटाश और पोटैसियम क्लोरेट या नाइट्रेट के साथ गला कर बनाया जाता है। पहले तो हरा पदार्थ पोटैसियम मैंगनेट का बनता है। इसे पानी में घोल कर उबालते हैं, और

फिर विलयन में कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर पोटैसियम परमैंगनेट का लाल विलयन मिलता है—

$$2KOH + MnO_2 + O = K_2MnO_4 + H_2O$$

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O + 4CO_2 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KHCO_3$$

प्रयोगशाला में यह निम्न प्रकार बनाया जा सकता है—१० ग्राम कास्टिक पोटाश को कम से कम पानी में घोलो। इसमें ८ ग्राम मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और ७ ग्राम पोटैसियम क्लोरेट मिलाओ। मिश्रण को सुखा लो। अब इसे पीसकर एक घंटे तक मध्यम लाल आँच पर गरम करो।

$$2KOH + 2MnO_2 + KClO_3 = 2KMnO_4 + H_2O + KCl$$

अब इस पदार्थ को पानी के साथ उबालो और फिर विलयन को छान लो जो अपरिवर्तित मैंगनीज़ ऑक्साइड बच रहेगा वह छन कर अलग हो जायगा। लाल छने विलयन को गरम करके उड़ाओ। ऐसा करने पर चटक लाल रंग के रवे (कुछ हरी आभा से युक्त) प्राप्त होंगे। ये परमैंगनेट के रवे पोटैसियम परक्लोरेट के समाकृतिक हैं।

पोटैसियम परमैंगनेट पानी में बहुत विलेय नहीं है। १५° पर वह १०० ग्राम पानी में ६·४५ ग्राम घुलता है।

पोटैसियम परमैंगनेट ज़ोरों से गरम करने पर विभक्त होकर ऑक्सीजन देता है। मैंगनेट और मैंगनीज़ द्विऑक्साइड बनते हैं—

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड के योग से यह मैंगनीज सप्तौक्साइड देता है जो शीघ्र विभक्त हो जाता है—

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2$$

पोटैसियम परमैंगनेट विलयनावस्था में और वैसे भी प्रबल उपचायक है। हाइड्रोजन में इसके रवे गरम करने पर जल उठते हैं, और मैंगनस ऑक्साइड बनता है—

$$2KMnO_4 + 5H_2 = 2KOH + 2MnO + 4H_2O$$

गन्धक या फॉसफोरस के साथ पीसे जाने पर यह विस्फोट देता है। कार्बनिक यौगिक भी इसके पीसे जाने पर जल उठते हैं।

पोटैसियम परमैंगनेट क्षारीय विलयनों में जिस प्रकार की उपचायक प्रतिक्रियायें देता है, वह आम्ल विलयनों की प्रतिक्रियाओं से भिन्न हैं। दोनों प्रकार के उपचयनों के कुछ उदाहरण नीचे दिये जाते हैं—

(१). क्षारीय विलयनों में—यदि विलयन अधिक क्षारीय हो तो पोटैसियम परमैंगनेट के २ अणुओं से केवल एक ऑक्सीजन परमाणु मुक्त होता है, और मैंगनेट बनते हैं—

$$2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + O$$

पर यदि विलयन शिथिल है, अथवा हलका क्षारीय है, तो मैंगनीज द्विऑक्साइड का अवक्षेप आता है, और परमैंगनेट के दो अणुओं से ऑक्सीजन के तीन परमाणु मुक्त होते हैं, जिनका उपयोग उपचयन में होता है—

$$2KMnO_4 + H_2O = 2KOH + 2MnO_2 + 3O$$

अर्थात्

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 + 3O$$

अधिकतर प्रतिक्रिया इसी प्रकार की होती है। यदि अपचायक पदार्थ य'' है तो—

$$2KMnO_4 + H_2O + 3\text{ य}'' = 2KOH + 2MnO_2 + 3\text{य}O$$

अथवा

$$2MnO_4^- + H_2O + 3\text{य}'' = 2OH^- + 2MnO_2 + 3\text{य}O$$

(क) पोटैसियम परमैंगनेट के क्षारीय विलयन में थोड़ी शक्कर डाल कर उबालें, तो विलयन का रंग धीरे धीरे बदलेगा और अन्त में भूरा अवक्षेप मैंगनीज़ द्विऑक्साइड का आवेगा।

(ख) पोटैसियम परमैंगनेट का क्षारीय विलयन पोटैसियम आयोडाइड के विलयन को आयोडेट में परिणत कर देता है—

$$2KMnO_4 + H_2O + KI = 2MnO_2 + 2KOH + KIO_3$$

(ग) शिथिल विलयन में मैंगनस सलफेट का विलयन पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा मैंगनस मैंगनाइट में परिणत हो जाता है—

$$4KMnO_4 + 11MnSO_4 + 14H_2O$$
$$= 4KHSO_4 + 7H_2SO_4 + 5Mn(HMnO_3)_2$$

(२) आम्ल विलयन में—आम्ल विलयन में परमैंगनेट अपचित होकर मैंगनस लवण बनता है, और परमैंगनेट के दो अणुओं से ऑक्सीजन के पाँच परमाणु मुक्त होते हैं—

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

अथवा

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5O$$

उपचायक पदार्थ के योग से प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है—

$$KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5य'' = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5य''O$$

अथवा

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5य'' = 2Mn^{++} + 3H_2O + 5य''O$$

(क) ऑक्ज़ेलिक ऐसिड हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की विद्यमानता में गरम करने पर पूर्णतः उपचित होकर कार्बन द्विऑक्साइड देता है—

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

$$H_2C_2O_4 + O = H_2O + 2CO_2 \quad [\times 5]$$

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

(ख) फेरस लवण हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की विद्यमानता में फेरिक बन जाते हैं। (फेरस अमोनियम सलफेट से परमैंगनेट का अनुमापन इसी आधार पर किया जाता है)।

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad [\times 5]$$

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

$$10FeSO_4 + 9H_2SO_4 + 2KMnO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

(ग) गन्धक द्विऑक्साइड का आम्ल विलयन उपचित होकर सलफ्यूरिक ऐसिड बन जाता है—

$$SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4 \quad [\times 5]$$

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 \; 3H_2O + 5O$$

$$5SO_2 + 2H_2O + 2KMnO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + H_3SO_4$$

(घ) नाइट्राइट उपचित होकर नाइट्रेट बन जाता है —

$$HNO_2 + O = HNO_3 \qquad [\times 5]$$

$$\therefore 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5HNO_2 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5HNO_3$$

(ङ) पोटैसियम आयोडाइड के आम्ल विलयन में से आयोडीन मुक्त होता है —

$$2KI + 2H_2SO_4 + O = 2KHSO_4 + H_2O + I_2 \quad [\times 5]$$

अतः

$$2KMnO_4 + 10KI + 14H_2SO_4 = 12KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5I_2$$

(च) हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ ऑक्सीजन निकलता है—

$$H_2O_2 + O = H_2O + O_2 \qquad [\times 5]$$

$$\therefore 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

इन प्रतिक्रियाओं के आधार पर आम्ल प्रतिक्रियाओं में तुल्यांक निम्न प्रकार होंगे—

$$2KMnO_4 \equiv 5O \equiv 10H$$

$$\therefore \frac{2KMnO_4}{10} \equiv H \equiv FeSO_4 \equiv \frac{H_2C_2O_4}{2} \equiv KI \equiv \frac{SO_2}{2} \equiv \frac{HNO_2}{2}$$

मैंगनस लवण

[Manganous Salts]

मैंगनस लवणों में मैंगनीज़ द्विसंयोज्य होता है। इनका विलयन हलके गुलाबी रंग का होता है। इनमें आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

$$MnCl_2 = Mn^{++} + 2Cl^-$$

सभी मैंगनस लवण अमोनिया की उपस्थिति में हाइड्रोजन सलफाइड के साथ मैंगनस सलफाइड का मांस-वर्ण का अवक्षेप देते हैं—

$$Mn^{++} + 2S^{-} = MnS \downarrow$$

यदि विलयन में अमोनियम क्लोराइड न हो, या कम हो, तो अमोनिया के साथ मैंगनस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है —

$$Mn^{++} + 2OH^- = Mn(OH)_2 \downarrow$$

यह हवा में उपचित होकर भूरा पड़ जाता है —

$$2Mn(OH)_2 + O = 2MnO(OH) + H_2O$$

मैंगनस क्लोराइड, $MnCl_2 . 4H_2O$ —पायरोलूसाइट को हाइड्रोक्लोरिक एसिड के साथ गरम करने पर क्लोरीन गैस निकलती है, और विलयन में मैंगनस क्लोराइड मिलता है—

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2 \uparrow$$

क्योंकि पायरोलूसाइट में लोहे के भी सूक्ष्म अंश होते हैं, अतः विलयन का रंग पीला रहता है। लोहे का क्लोराइड मैंगनस लवण को ठीक से मणिभीकृत नहीं होने देता। लोहे को इस प्रकार दूर करते हैं—छने हुये विलयन के दशमांश को सोडियम कार्बोनेट से अवक्षिप्त करते हैं। ऐसा करने पर फ़ेरिक हाइड्रौक्साइड और मैंगनस कार्बोनेट, $MnCO_3$, के अवक्षेप आते हैं। इस अवक्षेप को धो कर शेष विलयन में मिला देते हैं। फिर विलयन को उबालते हैं। ऐसा करने पर सभी लोहा हाइड्रौक्साइड बन कर नीचे बैठ जाता है, और मैंगनीज़ क्लोराइड विलयन में रहता है। विलयन को छान लेते हैं, और सुखा कर मणिभीकृत कर लेते हैं—

$$2FeCl_3 + 3MnCO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3MnCl_2 + 3CO_2$$

मैंगनस क्लोराइड जलग्राही गुलाबी रंग का अति विलेय पदार्थ है। २५° पर १०० ग्राम पानी में ७७·२ ग्राम निर्जल पदार्थ विलेय है। रुई को भूरा रंगने में इस लवण का उपयोग होता है। रुई को मैंगनस क्लोराइड में डुबो कर हलके कॉस्टिक सोडा के विलयन में छोड़ते हैं। फिर निचोड़ कर सुखाते हैं। जो मैंगनस हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त होता है, वह उपचित होकर भूरा रंग देता है।

मैंगनस कार्बोनेट, $MnCO_3$—मैंगनस लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट छोड़ने पर यह बनता है। इस अवक्षेप का पीलापन लिये हुये मांसल रंग होता है।

$$MnCl_2 + Na_2CO_3 = MnCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

मैंगनस कार्बोनेट का यह अवक्षेप कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में घुल जाता है क्योंकि विलेय मैंगनस बाइकार्बोनेट बनता है—

मैंगनस कार्बोनेट को हवा में गरम करने पर पहले मैंगनस ऑक्साइड बनता है, पर शीघ्र ही यह मैंगनीज़ द्विऑक्साइड बन जाता है—

$$MnCO_3 = MnO + CO_2$$
$$2MnO + O_2 = 2MnO_2$$

मैंगनस नाइट्रेट, $Mn(NO_3)_2$—मैंगनस कार्बोनेट पर हलके नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से यह बनता है—

$$MnCO_3 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

यह अत्यन्त विलेय गुलाबी रंग का लवण है। गरम करने पर यह मैंगनस ऑक्साइड नहीं देता, बल्कि मैंगनीज़ द्विऑक्साइड देता है—

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

शुद्ध मैंगनीज़ द्विऑक्साइड इस विधि से आसानी से बनाया जा सकता है।

मैंगनस सलफाइड, MnS—यह एलेबेंडाइट (alabandite) अयस्क के रूप में पाया जाता है। मैंगनस कार्बोनेट और गन्धक के मिश्रण को गरम करने पर यह धूसर वर्ण का बनता है। मैंगनस सलफेट के विलयन में अमोनिया डाल कर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह मांस वर्ण का अवक्षेप देता है। यदि अमोनियम सलफाइड के आधिक्य का प्रयोग अवक्षेपण में किया जाय तो हरे रंग का मणिभीय सलफाइड बनता है।

मैंगनस सलफाइड ऐसीटिक ऐसिड में विलेय है, अन्य प्रबल अम्लों में भी घुलता है। (जस्ते का सलफाइड ऐसीटिक ऐसिड में विलेय नहीं है, इस प्रकार मैंगनीज़ और जस्ते के सलफाइडों का पृथक्करण किया जाता है)।

मैंगनस सलफेट, $MnSO_4$—पायरोलूसाइट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण को रक्त ताप तक गरम करके यह बनाया जाता है—

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

पायरोलूसाइट का लोहा फेरिक सलफेट देता है जो रक्ततप्त होने पर अविलेय फेरिक ऑक्साइड देता है।

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

तपाने के बाद पानी छोड़ते हैं, जिसमें मैंगनस सलफेट घुल जाता है, विलयन को छान कर सुखा लेते हैं। मैंगनस कार्बोनेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से भी इसे बना सकते हैं।

इसके त्रिनताक्ष गुलाबी मणिभों में ८–२७° तक के तापक्रम पर मणिभी-करण के ५ जलाणु होते हैं। ये मणिभ ताम्र सलफेट के समाकृतिक हैं। कुछ मणिभ $MnSO_4.7H_2O$ के भी बनते हैं जो ८° के नीचे स्थायी हैं। ये फेरस सलफेट मणिभ, $FeSO_4.7H_2O$, के समाकृतिक हैं। २७° के ऊपर के मणिभ $MnSO_4.H_2O$ हैं।

मैंगनस सलफेट द्विगुण लवण भी बनाता है जैसे $K_2SO_4 . MnSO_4 . 6H_2O$, जो फेरस अमोनियम सलफेट, $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ के समाकृतिक हैं।

मैंगनस अमोनियम फॉसफेट, $Mn.NH_4.PO_4.H_2O$—मैंगनस लवण के अमोनियित विलयन में माइक्रोकॉसमिक लवण, $Na.NH_4.HPO_4$, का विलयन डालने पर मणिभीय मैंगनस अमोनियम फॉसफेट का अवक्षेप आता है। यह तपाये जाने पर मैंगनस पायरोफॉसफेट, $Mn_2P_2O_7$ देता है—

$$2MnNH_4PO_4 = Mn_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

यह प्रतिक्रिया मैंगनीशियम पायरोफॉसफेट के समान की है।

मैंगनस ऑक्जेलेट, $MnC_2O_4.2H_2O$—मैंगनस लवण और ऑक्जेलेट लवणों के योग से बनता है। यह गरम करने पर पानी निकाल देता है, और तपाये जाने पर मैंगनस ऑक्साइड देता है—

$$MnC_2O_4 = MnO + CO + CO_2$$

मैंगनस कार्बाइड, Mn_3C—बिजली की भट्टी में पायरोलूसाइट को कोयले के आधिक्य के साथ तपाने पर यह बनता है। पानी के योग से यह मेथेन और हाइड्रोजन देता है—

$$Mn_3C + 6H_2O = CH_4 + H_2 + 3Mn(OH)_2$$

मैंगनीज़ बोरेट—मैंगनस सलफेट के विलयन में सुहागे या बोरेक्स का विलयन छोड़ने पर इसका अवक्षेप आता है। यह अनिश्चित संगठन का है। १००° पर इस अवक्षेप को सुखा लिया जाता है। इसका उपयोग पेंटों में शुष्कक (drier) के रूप में किया जाता है, क्योंकि इसकी उपस्थिति में अलसी के तेल का उपचयन आसानी से होता है। यह उत्प्रेरक का काम करता है। पेंटें इसकी उपस्थिति में शीघ्र सूख जाती हैं।

मैंगनिक लवण

[Manganic Salts]

मैंगनिक लवणों में मैंगनीज़ की संयोज्यता ३ है। मैंगनिक लवण बड़े अस्थायी हैं। इनका उपयोग भी कम है।

मैंगनिक क्लोराइड, $MnCl_3$—सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में यदि ठंढे तापक्रम पर ही मैंगनीज़ द्विऑक्साइड घोला जाय तो गहरे भूरे रंग का विलयन मिलता है, जो संभवतः मैंगनिक क्लोराइड का है—

$$2MnO_3 + 8HCl = 2MnCl_3 + 4H_2O + Cl_2 \uparrow$$

यह मैंगनिक क्लोराइड गरम किये जाने पर विभक्त हो जाता है—

$$2MnCl_3 = MnCl_2 + Cl_2 \uparrow$$

उपर्युक्त भूरे विलयन में त्रिक्लोराइड के अतिरिक्त कुछ चतुःक्लोराइड, $MnCl_4$, भी होता है। इन दोनों क्लोराइडों के द्विगुण लवण, जैसे $MnCl_3 . 2KCl$, और $MnCl_4 . 2KCl$, भी पाये जाते हैं।

यदि मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को कार्बन चतुःक्लोराइड में आलम्बित किया जाय और फिर हाइड्रोजन क्लोराइड गैस प्रवाहित की जाय, तो जो ठोस पदार्थ मिलता है उसमें संभवतः त्रिक्लोराइड, $MnCl_3$, होता है। इसे शुष्क ईथर द्वारा धोने पर बैंजनी रंग का विलयन मिलता है।

पानी के योग से ये क्लोराइड भूरा अवक्षेप देते हैं—

$$MnCl_3 + 2H_2O = MnO(OH) + 3HCl$$

मैंगनीज़ त्रिफ्लोराइड, MnF_3—मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घोलने पर यह मिलता है। मैंगनीज़ चतुःफ्लोराइड भी द्विगुण लवणों के रूप में, जैसे K_2MnF_6, पाया जाता है।

मैंगनिक सलफेट, $Mn_2(SO_4)_3$—अवक्षिप्त मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ १३८° पर गरम करने पर हरे चूर्ण के रूप में यह प्राप्त होता है। इसे रन्ध्रमय खपरे पर डालना चाहिये, जिससे द्रव सूख जाय और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से धो कर १५०° तक गरम कर लेना चाहिये। यह पानी में घुल कर बैंजनी रंग का विलयन देता है।

यह फिटकरी भी देता है जैसे $K_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3 . 24H_2O$

मैंगनिक फॉसफेट, $MnPO_4 . H_2O$—मैंगनस सलफेट के विलयन में ऐसीटिक ऐसिड और फॉसफोरिक ऐसिड मिलावें, और फिर १००° पर पोटैसियम परमैंगनेट के द्वारा उपचित करें तो यह बनता है। इसके अवक्षेप का रंग हरा-धूसर है। यह पानी में अविलेय है। पर सान्द्र सलफ्यूरिक या फॉसफोरिक ऐसिडों में घुल कर यह बैंजनी रंग देता है।

मैंगनस सलफेट को फॉसफोरिक और नाइट्रिक ऐसिड के मिश्रण के साथ १५०° तक गरम करने पर भी बैंजनी विलयन मिलता है।

मैंगनो-और मैंगनि-सायनाइड,—मैंगनस लवण पोटैसियम सायनाइड के साथ पीले धूसर रंग का मैंगनस सायनाइड, $Mn(CN)_2$, का अवक्षेप देता है। यह अवक्षेप पोटैसियम सायनाइड के आधिक्य में विलेय है। इस पीले विलयन में पोटैसियम मैंगनोसायनाइड, $K_4Mn(CN)_6$, बनता है—

$$2KCN + MnSO_4 = Mn(CN)_2 \downarrow + K_2SO_4$$

$$4KCN + Mn(CN)_2 = K_4Mn(CN)_6$$

विलयन में से इस मैंगनोसायनाइड के मणिभ, $K_4Mn(CN)_6$, गहरे नीले रंग के मिलते हैं।

यदि मैंगनोसायनाइड के विलयन को हवा में सुखाया जायगा तो उपचित होकर थोड़ा सा मैंगनीज़ अवक्षिप्त हो जाता है। विलयन में पोटैसियम मैंगनि-सायनाइड, $K_3Mn(CN)_6$, रहता है, जिसके वाष्पीकरण पर मणिभ लाल रंग के मिलते हैं।

ये मणिभ क्रमशः पोटैसियम फेरोसायनाइड और फेरिसायनाइड के समाकृतिक हैं।

मैंगनीज़ लवणों का अनुमापन—मैंगनस लवणों के गरम विलयन में यशद ऑक्साइड, और यशद लवण छोड़ो, और फिर पोटैसियम परमैंगनेट से अनुमापन करो। मैंगनस लवण प्रतिक्रिया में अविलेय यशद मैंगनाइट बन कर नीचे बैठते जावेंगे। जब विलयन में हलका लाल रंग आ जाय तो समझना चाहिये कि प्रतिक्रिया पूरी हो गयी—

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O + 5ZnO$$
$$= 5ZnO.MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

टेकनीशियम, Tc, या मैसूरियम, Ma

[Technetium or Masurium]

मैंडलीफ ने अपने आवर्त्त संविभाग में मैंगनीज़ के समूह में दो स्थान रिक्त छोड़े थे (४३ वें और ७५ वें)। इससे स्पष्ट है कि वह विश्वास रखता था कि मैंगनीज़ के समान दो अन्य तत्त्व अवश्य विद्यमान हैं। मोसले (Moseley) के कार्य ने इस बात का समर्थन किया। १९२२ में कुमारी ईडा टके (Ida Tacke) और वाल्टर नोडक (Walter-Noddack) ने जर्मनी में इन दोनों तत्त्वों की खोज का काम आरम्भ किया। उन्हे विश्वास था कि ये तत्त्व मैंगनीज़ के आसपास के अयस्कों में ही मिलेंगे। उन्होंने इन अयस्कों से प्राप्त पदार्थों की एक्स-रश्मि से परीक्षा आरंभ की। सन् १९२५ में उन्होंने घोषणा की कि उन्हें दो नये तत्त्वों की विद्यमानता के प्रमाण मिले हैं। एक का नाम उन्होंने मैसूरियम (जर्मन औस्टमार्क के नाम पर) और दूसरे का रेनियम (राइन नदी के नाम पर) रक्खा। उन्होंने देखा कि ये तत्त्व प्लैटिनम अयस्कों में, कोलम्बाइट, टैंटेलाइट, गेडोलिनाइट और मॉलिबडेनाइट, में विशेष पाये जाते हैं।

इसी वर्ष कुछ दिनों के अनन्तर चेकोस्लोवेकिया के डोलेसेक (Dolesjek) और हेरोस्की (Heyrovsky) ने अपने आविष्कृत "पोलेरोग्राफ" से इन्हीं दो तत्त्वों की स्वतंत्र रूप से खोज की और उन्होंने इनका नाम क्रमशः एका-मैंगनीज और द्विमैंगनीज रक्खा।

मैसूरियम के कारण एक्स रश्मि की K–श्रेणी में तीन रेखायें ऐसी मिलती हैं, जो और किसी ज्ञात तत्त्व की नहीं हो सकतीं। ऐसा अनुमान है कि इस तत्त्व का केवल सूक्ष्मांश ही पृथ्वी पर विद्यमान है। पृथ्वी की पपड़ी में $१०^{-९}$ के बराबर। मैसूरियम इतनी मात्रा में पृथक् नहीं किया जा सका कि इसके यौगिकों की परीक्षा हो सके।

सन् १९४६ के लगभग सेग्रे (Segre) और उसके सहकारियों ने कृत्रिम विधि से ४३ परमाणु संख्या वाला तत्त्व बनाया, और उसका नाम टेकनीशियम, Tc, रक्खा। मॉलिबडीनम को ड्यूटेरोन से संघर्ष कराया, तो प्रतिक्रिया में न्यूट्रोन निकला और टेकनीशियम बना—

$$^{९६}Mo_{42} + ^{२}D_{1} = ^{९७}Tc_{43} + ^{१}n_{0}$$

रेनियम, Re

[Rhenium]

इसकी खोज का इतिहास तो मैसूरियम के साथ दिया जा चुका है। सन् १६२६ में ६६० किलोग्राम मॉलिबडेनाइट से १ ग्राम रेनियम ईडा और वाल्टर नोडक ने तैयार किया (मैसूरियम और रेनियम के आविष्कार के अनन्तर ईडा टके और वाल्टर नोडक ने परस्पर विवाह संबन्ध स्थापित कर लिया)। फलतः रेनियम के यौगिकों की विस्तृत मीमांसा की जा सकी है।

रेनियम उन अयस्कों में अधिक है जिनमें मॉलिबडीनम है। कुछ मॉलिबडेनाइटों में $१०^{-५}$ भाग रेनियम है। यह अयस्कों में द्विसलफाइड के रूप में पाया जाता है। आज कल प्रतिवर्ष १०० ग्राम के लगभग रेनियम तैयार किया जाता है। जैसी आशा थी, उसके विपरीत, यह मैंगनीज़ अयस्कों में नहीं पाया जाता।

जिस मॉलिबडीनम अयस्क में यह होता है, उसे एक मास तक भाप और हवा के मिश्रण में गरम करके उपचित करते हैं। इस प्रकार मॉलिबडेट और **पर-रेनेट** (perrhenate) बन जाते हैं। पररेनेट पानी में विलेय हैं। विलयन को गाढ़ा कर के जब ठंढा करते हैं, तो ताँबे, लोहे, जस्ते, आदि के लवण मणिभों के रूप में पृथक् हो जाते हैं। फिर पोटैसियम क्लोराइड डाल कर **पोटैसियम पररेनेट** का अवक्षेप लाया जाता है। इसे छान कर गरम कास्टिक सोडा के हलके विलयन में घोलते हैं। विलयन को ठंढा करके शुद्ध पोटैसियम पररेनेट के मणिभ मिलते हैं। रेनियम प्राप्त करने की यह व्यापारिक विधि है। वस्तुतः इसे पृथक् करना दुष्कर कार्य्य है।

धातुकर्म—पोटैसियम पररेनेट, $KReO_4$, को हाइड्रोजन के प्रवाह में ५००° तक गरम करने पर रेनियम धातु मिलती है—

$$2KReO_4 + 7H_2 = 2KOH + 6H_2O + 2Re$$

पानी से धो कर पोटाश को अलग कर देते हैं, और फिर १०००° तक गरम कर लेते हैं।

रेनियम धातु चूर्णावस्था में धूसर-श्याम वर्ण की होती है। टोस रेनियम देखने में टंग्सटन सा मालूम होता है। शुद्ध धातु का द्रवणांक ३५००° के लगभग है। इसका घनत्व २०'८ है।

रेनियम चूर्ण १५०° के निकट हवा में उपचित होने लगता है। पर ठोस रेनियम पर हवा, पानी आदि का प्रभाव नहीं होता। नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का १०००° पर भी असर नहीं पड़ता। रेनियम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में और गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में घुल जाता है। गले हुये क्षारों में उपचायकों की विद्यमानता में यह शीघ्र घुलता है।

यौगिक—रेनियम की −१ से +७ तक की संयोज्यतायें पायी जाती हैं। इसके निम्न ऑक्साइड ज्ञात हैं—Re_2O_7, ReO_3, ReO_2, Re_2O_3, ReO, H_2O. और Re_2O. $2H_2O$. रेनियम धातु या इसके सलफाइड को ऑक्सीजन में २००°–३००° तक गरम करने पर सप्तौक्साइड, Re_2O_7, बनता है। यह पीला पदार्थ है। इसका द्रवणांक ३०१° है। यह अत्यन्त जलग्राही है। रेनियम धातु और सप्तौक्साइड को गरम करके लाल त्रिऑक्साइड, ReO_3, बनता है।

पोटैसियम पररेनेट, $KReO_4$, को जस्ते और हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से अपचित करके रेनियम द्विऑक्साइड, ReO_2, बनता है, जो काला होता है। यह सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर क्लोरोरेनस ऐसिड, H_2ReCl_6, देता है—

$$ReO_2 + 6HCl = H_2ReCl_6 + 2H_2O$$

रेनियम के दो सलफाइड, Re_2S_7 और ReS_2, पाये जाते हैं। दोनों काले हैं। यदि ३०% हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में सोडियम पररेनेट, $NaReO_4$, घोला जाय और फिर विलयन को हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा संतृप्त किया जाय तो रेनियम सप्तसलफाइड का अवक्षेप आवेगा—

$$2NaReO_4 + 7H_2S + 2HCl = Re_2S_7 + 2NaCl + 8H_2O$$

यह सल्फाइड क्षारों में भी नहीं घुलता, और न अमोनियम सलफाइड में। केवल उपचायक ऐसिडों में घुल कर विभक्त हो जाता है।

गरम करने पर सप्त सलफाइड द्विसलफाइड, ReS_2, और गन्धक देता है—

$$Re_2S_7 = 2ReS_2 + 3S$$

रेनियम और गन्धक के योग से भी द्विसलफाइड बनता है। यह स्थायी

यौगिक है। सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में भी आसानी से नहीं घुलता। पर पोटै-सियम नाइट्रेट-कार्बोनेट मिश्रण के साथ गलाया जा सकता है।

रेनियम धातु फ्लोरीन, क्लोरीन और ब्रोमीन से (आयोडीन से नहीं) सीधे संयुक्त हो सकती है। इस प्रकार षट्फ्लोराइड, ReF_6, बनता है जो पीला पदार्थ है—द्रवणांक १८·०८°, क्वथनांक ४७·६°। इस फ्लोराइड का हाइड्रोजन या गन्धक द्विऑक्साइड द्वारा अपचयन करें तो चतुः-फ्लोराइड, ReF_4, बनता है (द्रवणांक १२४°)।

रेनियम और क्लोरीन के योग से रेनियम पंचक्लोराइड, $ReCl_5$, बनता है जो हरा पदार्थ है, पर इसकी वाष्पें भूरे-लाल रंग की होती हैं। यह जल के संयोग से क्लोरीन, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और क्लोरोरेनस (chloro-rhenous) एवं पररेनिक, (perrhenic) ऐसिड देता है—

$$2ReCl_5 + H_2O = 2ReCl_4 + 2HCl + O \qquad [\times 4]$$
$$2ReCl_4 + 5H_2O + 3O + 2HReO_4 + 8HCl$$
$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$
$$ReCl_4 + 2HCl = H_2ReCl_6 \qquad [\times 6]$$

$$8ReCl_5 + 8H_2O = 2HCl + 2HReO_4 + Cl_2 + 6H_2ReCl_6$$

रेनियम पंचक्लोराइड गरम किये जाने पर त्रिक्लोराइड, $ReCl_3$, और क्लोरीन देता है—

$$ReCl_5 = ReCl_3 + Cl_2$$

त्रिक्लोराइड गहरे लाल रंग का पदार्थ है, पर इसकी वाष्पें हरी होती हैं। यह पानी में विलेय है, पर इसका विलयन विद्युत् चालक नहीं है।

रेनियम और ब्रोमीन के योग से ५००° पर त्रिब्रोमाइड, $ReBr_3$, बनता है। यह हरा रवेदार पदार्थ है।

रेनियम के ऑक्सिफ्लोराइड, ऑक्सिक्लोराइड, और ऑक्सिब्रोमाइड भी कई प्रकार के ज्ञात हैं।

रेनियम सप्तौक्साइड पानी में घुल कर पररेनिक ऐसिड, $HReO_4$, देता है। रेनियम धातु या इसके किसी भी निम्नतर ऑक्साइड को पानी में आस्रवित करके यदि हाइड्रोजन परौक्साइड, या ब्रोमीन जल से उपचित करें तब भी यह ऐसिड बनता है। यह प्रबल अम्ल है, और काफी सान्द्र किया

जा सकता है। इसमें धातुओं के ऑक्साइड या कार्बोनेट घुल कर पररेनेट लवण देते हैं। पोटैसियम पररेनेट (परक्लोरेट के समान) पानी में अविलेय है। शेष पररेनेट विलेय हैं।

५००° पर रेनियम द्विऑक्साइड कास्टिक सोडा के साथ **सोडियम रेनाइट,** Na_2ReO_3, देता है।

प्रश्न

१. मैंगनीज़ और क्रोमियम यौगिकों की तुलना करो? मैंगनीज़ की स्थिति आवर्त्त संविभाग में क्या है, विवेचनापूर्वक लिखो।

२. मैंगनीज के कौन कौन ऑक्साइड ज्ञात हैं? इनके बनाने की सूक्ष्म विधियाँ लिखो, और इनकी प्रमुख प्रतिक्रियायें भी दो।

३. मैंगनीज के कौन से अयस्क हमारे देश में पाये जाते हैं? पायरोलूसाइट से पोटैसियम परमैंगनेट कैसे तैयार करते हैं?

४. श्लेष (कोलायडीय) मैंगनीज़ द्विऑक्साइड कैसे तैयार करते हैं? इसके गुण बताओ।

५. मैंगनस सलफेट, मैंगनीज़ पायरोफॉसफेट और मैंगनीज़ हाइड्रौक्साइड पोटैसियम परमैंगनेट से कैसे तैयार करोगे?

६. पोटैसियम परमैंगनेट बनाने की व्यापारिक विधि बताओ। आम्ल और क्षारीय विलयनों में इससे किस प्रकार उपचयन होता है?

७. मैंगनीज़ और इसके यौगिक की तुलना रेनियम और इसके यौगिकों से करो।

अध्याय २४

अष्टम समूह के तत्त्व— (१) लोहा

[Iron]

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग के अष्टम समूह में अन्य समूहों की भाँति एक स्थान पर एक एक तत्व नहीं, प्रत्युत तीन तीन तत्त्व हैं। इस अष्टम समूह में तीन स्थानों पर तीन तीन तत्त्व हैं, इस प्रकार कुल ६ तत्त्व हैं। परमाणु संख्या के क्रम से ये तत्व एक ओर तो छठे और सातवें समूह के क–उपसमूह वाले तत्त्वों से संबन्धित हैं, और दूसरी ओर पहले और दूसरे समूह के ख–उपसमूह वाले तत्त्वों से। ये वस्तुतः लम्बे वर्गों के मध्य में हैं। नीचे की सारणी से यह बात व्यक्त होती है—

समूह ६ क	समूह ७ क	समूह ८			समूह १ ख	समूह २ ख
२४ क्रोमियम	२५ मैंगनीज़	२६ लोहा	२७ कोबल्ट	२८ निकेल	२९ ताँबा	३० जस्ता
५२.०१	५४.९३	५५.८४	५८.९४	५८.६९	६३.५७	६५.३८
४२ मॉलिबडीनम	४३ मैसूरियम	४४ रुथेनियम	४५ रेडि	४६ पैलेडियम	४७ चाँदी	४८ कैडमियम
९५.९५	९७.८	१०१.७	१०२.९१	१०७.७	१०७.८८	११२.४१
७४ टंग्सटन	७५ रेनियम	७६ ऑसिमियम	७७ इरीडियम	७८ प्लैटिनम	७९ सोना	८० पारा
१८३.९३	१८६.३१	१९०.२	१९३.१	१९५.२३	१९७.२	२००.६१

इससे स्पष्ट है कि एक ओर तो क्रोमियम से लोहे तक क्रमशः गुणों में अन्तर होता जाता है, और दूसरी ओर निकेल से जस्ते तक में लोहे और मैंगनीज़ में बड़ी समानता है, और निकेल और ताँबे में।

इसी प्रकार रुथेनियम तत्त्व का संबंध मॉलिबडीनम और मैसूरियम से एक ओर है, और दूसरी ओर पैलेडियम का संबंध चाँदी से बहुत है। गुणों का क्रमशः अन्तर इसी प्रकार टंग्सटन और रेनियम से लेकर ऑसमियम तक और फिर प्लैटिनम से लेकर पारे तक होता जाता है।

निकेल के साथ परमाणु भार के नियम का उल्लंघन कर दिया गया है। निकेल का परमाणु भार (५८·६९) कोबल्ट के परमाणुभार (५८.९४) से कम है, फिर भी निकेल और ताँबे के यौगिकों की समानता देखते हुये कोबल्ट को पहले स्थान दिया गया है, और इसके बाद ताँबे के पास निकेल को। परमाणु संख्या से इस अपवाद का समर्थन होता है।

अष्टम समूह में तीन तीन तत्व एक साथ क्यों रक्खे गये? यह इसलिये कि तीन तीन तत्वों के गुण परस्पर बहुत मिलते जुलते हैं। इनके परमाणु भारों में परस्पर अन्तर कम है (Fe ५५·८४, Co ५८·९४, Ni ५८·६९)। इनके द्रवणांक, आपेक्षिक घनत्व, आपेक्षिक ताप और परमाणु आयतन भी लगभग एक से हैं—

	Fe	Co	Ni	Os	Ir	Pt
द्रवणांक	१५३३°	१४८९·८°	१४५२°	२५००°?	२३५०°?	१७६४°
क्वथनांक	२४१०°	२३७५°	२३३०°	?	?	२४५०°
घनत्व	७·८६	८·८	८·९	२२·४८	२२·४२	२१·४५
आपेक्षिकताप	०·१०९	०·१०३	०·१०८	०·०३१	०·०३२	०·०३२४
परमाणु आयतन	७·१	६·६	६·८	८·५	८·६	८·७

अष्टम समूह के तत्वों को देखने से पता चलता है कि ज्यों ज्यों परमाणु संख्या बढ़ती जाती है, इस समूह में तत्वों की धनात्मकता कम होती जाती है। पोटेन्शल (विभव) श्रेणी से भी यही बात व्यक्त होती है।

परमाणु संख्या	तत्व	आयनीकरण पोटेन्शल
२६	Fe	७·८
२७	Co	७·८
२८	Ni	७·६
४४	Ru	७·७
४५	Rh	७·७
४६	Pd	८·३
७६	Os	—
७७	Ir	—
७८	Pt	८·२

ज्यों ज्यों आयनीकरण पोटेन्शल बढ़ता जाता है, तत्व की क्रियाशीलता कम होती जाती है। प्लेटिनम तत्व इन सभी तत्वों में सबसे अधिक स्थायी और कम क्रियाशील है। लोहा, कोबल्ट और निकेल प्रकृति में कभी मुक्तावस्था

में नहीं पाये जाते पर ऑसमियम, इरीडियम और प्लैटिनम सदा मुक्तावस्था में ही पाये जाते हैं।

लोहे, रुथेनियम और ऑसमियम (जो उपविभाग में एक ही सीध में हैं) भी कई बातों में समान हैं। तीनों के संकीर्ण सायनायडों के रवे समाकृतिक हैं। फेराइट और रुथेनाइट, $ध_2 FeO_3$ और $ध_3 RuO_3$, परस्पर समान हैं। फेरेट, $ध_2 FeO_4$; रुथेनेट, $ध_2 RuO_4$, और ऑसमेट, $ध_2 OsO_6$ भी कई बातों में समान हैं।

इसी प्रकार कोबल्ट, रोडियम और इरीडियम के एक से ही संकीर्ण एमिन, सायनाइड और नाइट्राइट बनाते हैं, और उनके सलफेट $र_2 (SO_4)_3$ एक सी ही फिटकरियाँ देते हैं। ये तीनों अष्टम समूह में एक सीध में ही हैं, अतः परस्पर मिलते जुलते हैं।

निकेल, पैलेडियम और प्लैटिनम में भी इसी प्रकार की समानतायें हैं। उनके संकीर्ण ऐमिन, सायनाइड और नाइट्राइट मिलते जुलते हैं।

संयोज्यतायें—अष्टम समूह के तत्वों की संयोज्यतायें परिवर्त्तन-शील हैं। विभिन्न यौगिकों में विभिन्न प्रकार की हैं। निकेल की संयोज्यता अधिकतर दो है, पर कुछ यौगिकों में, जैसे $K_2Ni(CN)_3$ और NiCN में एक भी है। लोहे के ऑक्साइड में मैंगनीज़ के ऑक्साइडों के समान विभिन्न संयोज्यतायें पायी जाती हैं।

	ऑक्साइड	क्लोराइड
लोहा	FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 (FeO और Fe_2O_3)	$FeCl_2$, $FeCl_3$
कोबल्ट	CoO, Co_2O_3, Co_3O_4, CoO_2	$CoCl_2$, ($CoCl_3$)
निकेल	NiO, Ni_3O_4, NiO_2	$NiCl_2$ —
रुथेनियम	RuO, Ru_2O_3, RuO_2, (RuO_3), RuO_4	$RuCl_2$, Ru_2Cl_6, $RuCl_4$
रोडियम	RhO, Rh_2O_3, RhO_2	$RhCl_2$, Rh_2Cl_6
पैलेडियम	PdO, Pd_3O_3, PdO_2	$PdCl$, $PdCl_2$, $PdCl_4$
ऑसमियम	OsO, Os_2O_3, OsO_2, OsO_4	$OsCl_2$, $OsCl_3$, $OsCl_4$
इरीडियम	IrO ?, Ir_2O_3, IrO_2	$IrCl_2$, Ir_2Cl_6, $IrCl_4$
प्लैटिनम	PtO, Pt_3O_4, PtO_3	$PtCl_2$, $PtCl_3$, $PtCl_4$

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—नीचे हम इन तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम दे रहे हैं। इनमें से लगभग सभी तत्त्वों के ऋणाणु दो प्रकार के क्रमों में लगाये जा सकते हैं। एक में २ संयोज्यता व्यक्त की जाती है, और दूसरे में ३ या १।

२६ लोहा (Fe)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d⁶. ४s² (फेरस Fe⁺⁺)
१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d⁵. ४s². ४p (फेरिक) Fe⁺⁺⁺
२७ कोबल्ट (Co)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d⁷. ४s² (कोबल्टस) Co⁺⁺
२८ निकेल (Ni)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d⁸. ४s². (निकेलस) Ni⁺⁺

४४ रुथेनियम (Ru)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d¹⁰. ४s². ४p⁶. ४d⁷. ५s
अथवा—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d¹⁰. ४s². ४p⁶. ४d⁶ ५s²
४५ रोडियम (Rh)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d¹⁰. ४s². ४p⁶. ४d⁸. ५s
अथवा— ४d⁷. ५s².
४६ पैलेडियम (Pd)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d¹⁰ ४s². ४p⁶. ४d⁹. ५s
अथवा— ४d⁸. ५s²

७६ ऑसमियम (Os)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d¹⁰. ४s². ४p⁶.
४d¹⁰. ४f¹⁴. ५s². ५p⁶. ५d⁷. ६s
अथवा— ५d⁶. ६s².
७७ इरीडियम (Ir)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d¹⁰. ४s². ४p⁶. ४d¹⁰.
४f¹⁴. ५s². ५p⁶. ५d⁸. ६s
अथवा— ५d⁷. ६s²
७८ प्लैटिनम (Pt)—१s². २s². २p⁶. ३s². ३p⁶. ३d¹⁰. ४s². ४p⁶.
४d¹⁰. ४f¹⁴. ५s². ५p⁶. ५d⁹. ६s
अथवा— ५d⁸. ६s²

इनमें बाह्यतम कक्ष के ऋणाणु $d^{6-8}. s^2 \rightleftharpoons d^{7-8}. s$ स्थिति में हैं। संयोज्यता वाले ऋणाणु अधिकतर s^2 हैं, पर फेरिक लवणों में s^2p है।

लोहे की क्रोमियम और मैंगनीज़ से समानतायें—लोह और इसके लवण अनेक बातों में क्रोमियम और उसके लवणों के समान हैं। प्रयोग-रसायन की गुणात्मक परीक्षा में लोहे का हाइड्रौक्साइड उसी वर्ग में अवक्षिप्त होता है, जिसमें क्रोमियम का। फेरिक हाइड्रौक्साइड के साथ साथ मैंगनीज़ का भी बहुधा सहावक्षेपण (coprecipitation) हो जाता है।

इन तीनों तत्त्वों के यौगिक रंगदार होते हैं। फेरिक लवण पीले, क्रोमिक हरे और मैंगनस लवण गुलाबी होते हैं। फेरस लवण हरे होते हैं। लगभग तीनों ही तत्त्वों के लवण **–अस** और **–इक** दो श्रेणियों के पाये जाते हैं। लोहे के **–अस** और **–इक** दोनों ही स्थायी हैं, पर **इक** अधिक स्थायी। क्रोमियम के **इक** लवण ही स्थायी हैं, परन्तु मैंगनीज़ के केवल **–अस** ही स्थायी हैं।

ये तीनों तत्त्व द्विगुण लवण और फिटकरियाँ बनाने में प्रसिद्ध हैं। इन द्विगुण लवणों में तीनों **–अस** और **–इक** रूप में पाये जाते हैं।

जैसे लोहे के सायनाइड संकीर्ण फेरोसायनाइड और फेरिसायनाइड, देते हैं, उसी प्रकार मैंगनोसायनाइड और मैंगनिसायनाइड, एवं क्रोमोसाय-नाइड और क्रोमिसायनाइड भी ज्ञात हैं। K_4 ध $(CN)_6$ और K ध-$(CN)_6$ (ध=Fe, Mn, या Cr)

मैंगनीज़ और लोहे के क्षारीय विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर दोनों के सलफाइड MnS और FeS के अवक्षेप आते हैं, जो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय हैं। पर क्रोमियम के लवण सलफाइड का अवक्षेप नहीं देते।

क्रोमियम और लोहे के ऑक्साइड अवक्षिप्त हो जाने पर भी हलके नाइट्रिक ऐसिड में विलेय हैं, पर मैंगनीज़ का ऑक्साइड उपचित होकर MnO (OH) हो जाता है, और फिर यह हलके नाइट्रिक ऐसिड में नहीं घुलता।

मैंगनीज़ फॉसफेट ऐसीटिक ऐसिड (और सोडियम ऐसीटेट के मिश्रण) में घुल जाता है, पर लोहे और क्रोमियम के फॉसफेट इसमें नहीं घुलते। इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग गुणात्मक विश्लेषण में किया जाता है।

मैंगनीज़ और क्रोमियम के लवण क्षार और उपचायक पदार्थों के मिश्रण के साथ गलाने पर मैंगनेट, और क्रोमेट देते हैं। लोहे के इस प्रकार के फेरेट नहीं बनते। फेरिक लवण स्वयं अच्छे उपचायक हैं। लोहे के फेराइट और फेरेट कुछ दूसरे ही प्रकार के हैं।

लोह समूह के तत्त्वों के भौतिक गुण—नीचे की सारणी में तुलना के लिये लोहे, कोबल्ट और निकेल धातुओं के गुणों का विवरण दिया गया है—

परमणु संख्या	तत्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
२६	लोहा	Fe	५५·८४	७·८६	१५२७	२४५०°	०·१०९८३
२७	कोबल्ट	Co	५८·९४	८·७१८	१४९०°	२३७५ (३० मि. मी.)	०·१०३
२८	निकल	Ni	५८·६९	८·९	१४५०°	२३३०१	०·१०८४२

इन धातुओं के कुछ अन्य गुणों की तुलना नीचे दी जाती है। समानता के लिये क्रोमियम, मैंगनीज, तांबे और जस्ते के भी अंक दिये गये हैं।

गुण	क्रोमियम २४	मैंगनीज २५	लोहा २६	कोबल्ट २७	निकल २८	तांबा २९	जस्ता ३०
विद्युत् बाधा (२०°)			१०		७·८	१·६९	५·७५ (०°)
तापचालकता (१८°)			०·१६१		०·१४२	०·९१८	०·२६५
तन्यता(हजार में)			५०–१६०		१५५	६०–७०	२२–३०
कठोरता (मोह-माप)	९·०		४–५		४·३	३·०	२·५
संकोचनीयता २०° (×१०⁶)	०·९	०·८४	०·६३		०·४०	०·७५	१·७

लोहा, Fe

लोहा हमारे देश की प्राचीन परिचित धातु है। इसको संस्कृत में अयस (जर्मनी में Eisen, आयसन) कहते हैं। लोगों को यह भी ज्ञात था कि लोहा चुम्बक की ओर खिंच आता है—इस चुम्बक को इसी कारण अयस्कान्त कहते हैं। लोहा प्राप्त करने की हमारे देश की पुरानी विधि यह थी कि लोहे के अयस्क के ढेर में कोयला मिलाते थे, और गरम करते थे, लोहा धातुओं में इतना मुख्य समझा जाता था कि कभी कभी "लोह" शब्द सभी धातुओं के लिये प्रयुक्त होता था जैसे पतञ्जलि के "लोह शास्त्र" में सभी धातुओं के तैयार करने की विधि दी है।

भारतवर्ष में आजकल लोहे के कई कारखाने हैं जैसे (१) बंगाल आयरन कंपनी, जो मनहरपुर स्टेशन के समीप की लोहे की खानों का उपयोग करती हैं; (२) इंडिया आयरन और एंड स्टील कंपनी जिसका कारखाना असन्सोल के निकट है, और सिंह भूमि की खानों के लोहे का उपयोग यहाँ होता है; (३) टाटा आयरन एंड स्टील कंपनी, टाटानगर जो अयस्क मध्यप्रान्त की द्रुग जिले से, सिंहभूमि से और केओनझर स्टेट से प्राप्त करती है; और (४) मेसर्स वर्ड एंड कम्पनी जो हेमेटाइट अयस्क को अधिकतर विदेशों में भेजती है। भारतवर्ष का अयस्क मुख्यतः **हेमेटाइट** (haematite) है, जो कई रूपों में पाया जाता है। इसमें ६०–६६ प्रतिशत लोहा, ०·०५–·०७ प्रतिशत फॉसफोरस, ०·१ प्रतिशत गन्धक, १·५–६ प्रतिशत सिलिका और ०·१५–०·५२ प्रतिशत मैंगनीज पाया जाता है। थोड़ा सा ऐल्यूमिना, मेगनीशिया और चूना भी किसी किसी में होता है। कुछ स्थानों के हेमेटाइट में मैंगनीज़ बिलकुल नहीं होता। टाटा कम्पनी प्रतिवर्ष ७ लाख टन लोहा तैयार करती है, और इंडिया आयरन एंड स्टील कम्पनी २ लाख टन के लगभग।

लोहे के अयस्क—अधिकतर लोहे के तीन प्रकार के अयस्क पाये जाते हैं—(१) ऑक्साइड अयस्क जैसे **लाल हेमेटाइट** (haematite), Fe_2O_3; **लिमोनाइट** (limonite) या भूरा हेमेटाइट, $2Fe_2O_3 . 3H_2O$; **मेगनेटाइट** (magnetite) या **चुम्बकीय ऑक्साइड**, Fe_3O_4.

(२) सलफाइड अयस्क या **लोहमाक्षिक** (आयरन पाइराईटीज़ (pyrites) –FeS_2 ; **ताम्र-लोह माक्षिक**, $CuFeS_2$; **आर्सेनिकेल माक्षिक** (arsenical pyrites), $FeAsS$.

(३) कार्बोनेट अयस्क जैसे **सिडेराइट** (siderite) या **स्पैथिक** अयस्क (spathic ore), $FeCO_3$.

लोहा मुक्तावस्था में बहुत ही कम पाया जाता है। जो **उल्कायें** (meteorites) गिरती हैं, उनमें कभी कभी शुद्ध लोहा भी होता है। लोहे के अतिरिक्त उल्का पत्थरों में ३–३० प्रतिशत निकेल भी होती है। यह निकेल लोहे को उपचित होने से बचाये रखती है।

अयस्कों का शोधन—अयस्कों से धातु तैयार करने के पूर्व इनकी तैयारी कर लेना आवश्यक होता है। इस प्रारम्भिक क्रिया के तीन उपयोग

हैं—(१) अस्यक में जो कूड़ा कचरा मिला है वह दूर हो जाय। (२) अयस्क के टूट कर इतने छोटे छोटे टुकड़े हो जायं जिससे भट्टी के द्रावक भाग तक पहुँचने से पूर्व ही इनका अपचयन पूर्ण रीति से हो जाय, नहीं तो गल्य के साथ यह ऑक्साइड भी बह जायगा। यदि अयस्क में लोहे का कोई निम्नतर ऑक्साइड, FeO, हो, तो वह उपचित होकर $Fe_2 O_3$ हो जाय, नहीं तो फेरस ऑक्साइड बालू से संयुक्त होकर फेरस सिलिकेट बन जायगा, जो गल्य के साथ बह जायगा।

अयस्क की प्रारम्भिक तैयारी की ४ श्रेणियाँ हैं—

(क) अयस्क का धोना—लोहे की जाली पर पानी के प्रवाह से अयस्क को धोआ जाता है। ऐसा करने पर इसमें लगी हुई मिट्टी, बालू और अन्य कूड़ा कचरा धुल जाता है।

(ख) चुम्बकीय सान्द्रीकरण—धुले हुये अयस्क को अब चुम्बकीय क्षेत्र में रखते हैं। ऐसा करने पर लोहे के अयस्क कण एक ओर खिंच आते हैं और अचुम्बकीय पदार्थ दूसरी ओर हट जाते हैं। इस प्रकार अयस्क का लोहे की अपेक्षा से सान्द्रीकरण हो जाता है।

(ग) निस्तापन (calcination)—भट्टी में छोड़ने से पूर्व अयस्क का अच्छी प्रकार निस्तापन करते हैं। अयस्क को हवा के आधिक्य में ~~स्स्~~ करते हैं। यह प्रतिक्रिया चाहे तो खुले ढेरों में की जाती है, अथवा इस काम के लिये विशेष निस्तापन भट्टियों का प्रयोग किया जाता है।

हेमेटाइट अयस्क का बहुधा निस्तापन करना आवश्यक नहीं समझा जाता। पर स्पैथिक अयस्क ($FeCO_3$) का निस्तापन परम आवश्यक है। निस्तापन करने से अयस्क से कार्बन द्विऑक्साइड, पानी, और कुछ गन्धक दूर हो जाता है। अयस्क में थोड़ा सा जो शिलाजीत का सा पदार्थ होता है, वह भी निस्पातन प्रतिक्रिया में जल कर दूर हो जाता है। इस प्रकार निस्तप्त अयस्क पूर्व की अपेक्षा अधिक रन्ध्रमय हो जाता है, और अब इसका अपचयन करना और सुगम हो जाता है।

(घ) अयस्क का संघट्टीकरण (Sintering)—कभी कभी निस्तप्त अयस्क का संघट्टीकरण किया जाता है। इस प्रतिक्रिया में छोटे छोटे कण बड़े संघट्टों में परिणत हो जाते हैं। अयस्क को एक छिछले संदूक में जाली पर रखते हैं और नीचे से हवा का झोंका दिया जाता है। ऐसा विधान होता है कि ये संदूक घुमाये जा सकें, और इनका माल एक ओर गिराया जा सके।

इस प्रकार तैयार निस्तप्त और संघट्टित अयस्क को फिर वात भट्टी (blast furnace) में भेजते हैं।

चित्र १२९—वात भट्टी

वात भट्टी या ब्लास्ट फर्नेस—लोहा बनाने में वात भट्टी का उपयोग सन् १५०० के लगभग से होता आ रहा है। यह बाहर से इस्पात की मोटी चादर की बनी होती है। इसके भीतर आग्नेय ईंटों का अस्तर होता है। यह ५०–१०० फुट तक ऊँची होती है। इसके उदर (bosh) पर इसकी अधिकतम चौड़ाई लगभग २४ फुट होती है। इसके ऊपर के मुँह को बन्द करने और खोलने के लिये दुहरा "प्याला-शंकु विधान" (cup-cone arrangement) होता है। शंकु को ऊपर खींच लें तो यह प्याले में कस कर बैठ जाता है, जिससे भट्टी का कंठ मुंद जाता है। जंजीर ढीली कर दें, तो शंकु कंठ के नीचे लटक जाता है, और द्वार खुल जाता है। इस कंठ से शोधित अयस्क भट्टी के भीतर यथोचित समय पर डाला जाता है।

वात भट्टी के मुख्यतः तीन अंग हैं—

(१) कंठ बन्द करने और खोलने के लिये मुंह पर प्याला-शंकु।

(२) भट्टी का धड़ जिसके दो भाग होते हैं—नीचे का चौड़ा भाग "उदर" (bosh) कहलाता है, और ऊपर का भाग जो मुंह तक सँकरा होता जाता है। इसे हम ऊर्ध्व कहेंगे।

(३) पेंदे के निकट की अंगीठी (hearth) जो मूषा का भी काम करती है।

इन तीन अंगों के अतिरिक्त इस भट्टी में निम्न विधान भी होते हैं—

(क) अंगीठी के निचले भाग में एक छेद (hole) होता है, जिससे भीतर की गली हुई धातु बाहर निकालते हैं।

(ख) दूसरा द्वार (notch) जिसमें होकर "गलित" (slag) बाहर बहाया जाता है।

(ग) मोटे नल या टायर (tuyers) जिसके द्वारा हवा के झोंके भट्टी के भीतर भेजे जाते हैं।

(घ) गैसद्वार—भट्टी के भीतर बनी गैसों को बाहर निकालने का मार्ग।

भट्टी का धड़ पिटवाँ लोहे का बना होता है, और ढलवाँ लोहे के बने स्तम्भों पर यह थमा होता है।

भट्टी के 'उदर' में तापक्रम सबसे अधिक होता है। काँसे के चौरस बक्सों में जो आग्नेय ईंटों के अस्तर के साथ लगे होते हैं, पानी प्रवाहित किया जाता है, जिसमें टायरों द्वारा भीतर आने वाली हवा का तापक्रम वश में रहता है।

भट्टी के मुँह से, जैसा कहा जा चुका है, अयस्क और कोयले का मिश्रण भट्टी में गिराते हैं। भट्टी का भोजन निस्तप्त खनिज (२½ टन), चूने का पत्थर (१८१२ हंडरवेट) और कोयला या कोक (१टन) है। इतने मिश्रण से १ टन लोहा प्राप्त होता है।

हवा का झोंका या वात—पुराने समय में अयस्क को कोयले के मिश्रण के साथ गरम करने का काम हाथ से धोंकी जाने वाली धोंकनियों से चल जाता था। पर आजकल के बड़े कारखानों में प्रति मिनट ३-५ पौंड दाब पर लगभग ५०,००० घन फुट हवा चाहिये। यह काम विशेष धोंकने वाले इंजिनों से लिया जाता है। कुछ इजिन तो ऐसे हैं जो प्रति मिनट ६० हज़ार घन फुट हवा दे सकते हैं। जिन भट्टियों में लकड़ी के कोयले का प्रयोग होता है, कम दाब की हवा से काम चल जाता है, जिनमें कोक या ऐन्थ्रेसाइट का व्यवहार होता है, उनमें अधिक दाब का झोंका चाहिये।

पहले तो भट्टियों में हवा वायुमंडल के तापक्रम पर ही भेजी जाती थी, पर १८२७ में नीलसन (Neilson) ने यह उचित समझा कि हवा को भट्टी में भेजने से पूर्व गरम कर लेने में अधिक लाभ है। तब से अब सभी कारखानों में हवा पहले ही गरम कर ली जाती है। ऐसा कर लेने के कई लाभ हैं—(१) कोक के स्थान में पत्थर के कोयले से ईंधन का काम चल सकता है। (२) भट्टी के भीतर पहले की अपेक्षा अब कहीं कम ईंधन खर्च होता है, क्योंकि गरम हवाओं की गरमी भी काम आ जाती है। (३) भट्टी पर नियंत्रण अधिक रहता है और बड़े संयम से यह काम करती है।

वात का तापक्रम कितना रक्खा जाय यह ईंधन पर और कैसा लोहा तैयार करना है, इस पर निर्भर है। यदि लकड़ी के कोयले का उपयोग करना है तो तापक्रम २५०°-३५०°तक रख सकते हैं। ऐन्थ्रेसाइट और कोक के लिये वात का तापक्रम ७००°-८००° तक रक्खा जा सकता है। यदि तापक्रम ऊँचा रक्खा जायगा तो लोहा अधिक धूसर रंग का होगा-इसमें कार्बन और सिलिकन अधिक मात्रा में होंगे।

वात को गरम करने के स्टोव—वात भट्टी के लिये जिस हवा के झोंके का प्रयोग करना है, वह दो प्रकार से गरम की जा सकती है। (१) ढलवाँ लोहे के नलों में, और (२)ईंटों के बने पुनरुत्पादकों में।

(१) ढलवाँ लोहे के नलों के स्टोव—ये स्टोव ढलवाँ लोहे के बने होते हैं। इनमें तापक्रम ५५०° से ऊपर नहीं रक्खा जा सकता क्योंकि और ऊँचे तापक्रमों पर नल फट जाते हैं।

(२) ईंटों के बने पुनरुत्पादकों के स्टोव—कूपर स्टोव (Cowper stove)—इसमें वात भट्ठी के कंठ से निकली गैसें ही ले जायी जाकर स्टोव में जलायी जाती हैं। ये गैसें स्टोव के निम्न भाग में लायी जाती हैं, और हवा इनमें मिलायी जाती है। फिर ये जलायी जाती हैं। इनके जलने से बनी गैसें ऊपर उठती हैं। ये फिर एक पार्श्व में ईंटों की चिनायी के बने भाग में प्रवाहित करायी जाती हैं। ईंटों का यह भाग ऊपरी हिस्से में पहले गरम होता है, फिर धीरे धीरे यह गरमी नीचे की ओर बढ़ती है। जब यह गरमी स्टोव तक पहुँच जाय, गैस का स्रोत बन्द कर देते हैं। अब ठंढे वात के प्रवेश का वाल्व खोल देते हैं। यह ठंढी हवा ईंटों की चिनायी में होकर ज्यों ज्यों ऊपर बढ़ती है, गरम होती जाती है। इस प्रकार से गरम की गयी हवा वात भट्ठी में फिर प्रविष्ट की जाती है।

चित्र १३०—कूपर स्टोव

इस प्रकार वात भट्ठी में पैदा हुई गैसों की गरमी ही वात (हवा के झोंके) को गरम करने में काम आती है इसीलिये इस कूपर स्टोव का नाम **पुनरुत्पादक** (regenerative) स्टोव है।

वात का शुष्कीकरण—हवा के साथ कुछ न कुछ तो नमी रहती ही है। हवा का यह पानी तप्त कोयले के साथ निम्न प्रकार प्रतिक्रिया करता है—$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$। इस प्रतिक्रिया में स्पष्टतः कुछ ताप की क्षति होती है। इसका अर्थ है, कि कुछ ईंधन का अपव्यय। अतः यह आवश्यक है कि वात की आर्द्रता को दूर कर दिया जाय, ऐसा करने के तीन प्रकार हैं-(१) शीतलीकरण द्वारा जिससे हवा का पानी बरफ जम कर दूर हो जाय,

(२) कैलसियम क्लोराइड अथवा सिलिका जेल द्वारा पानी शोषित करके। (३) हवा का संकोच करने के अनन्तर इसे ठंढा किया जाय। सारांश यह है कि हवा में २ प्रतिशत से अधिक पानी कभी नहीं होना चाहिये।

वात भट्टी का प्रयोग और उसमें रासायनिक प्रतिक्रियायें—भट्टी के कंठ में जो शंकु है, उसे जंज़ीरों द्वारा नीचे करने पर कंठ का मुख खुल जाता है। इस मुख से भट्टी का भोजन, अर्थात् निष्तप्त लोह अयस्क, चूने का पत्थर और कोक या कोयले का मिश्रण भट्टी के उदर में डाला जाता है। नीचे भट्टी की अंगीठी में शुष्क तप्त वात प्रविष्ट होता है।

चित्र १३१—वात भट्टी की प्रतिक्रियायें

भट्टी के मुख के निकट तापक्रम ४००° से ७००° तक का होता है। यह भट्टी के धड़ का **अपचायक प्रान्त** (zone of reduction) है। इसके बाद भोजन जब इसके नीचे उतर आता है तो धड़ के उस प्रान्त में पहुँचता है, जहाँ तापक्रम ८००° से १२००° होता है। इसे **गलित रचना का प्रान्त** (zone of slag formation) कहते हैं। फिर जब पदार्थ ठीक भट्टी के उदर में अँगीठी के निकट पहुँचते हैं, तो वह प्रांत मिलता है जहाँ तापक्रम १२००°–१३००° होता है। इसे **द्रावण प्रान्त** (zone of fusion) कहते हैं।

भट्टी के कंठ से उदर तक सामग्री बहुत धीरे धीरे आ पाती है। ऐसा होने में २–३ दिन तक लग जाते हैं। यह समय इस बात पर निर्भर है कि कैसा लोहा बनाना है, और कैसे वात का उपयोग किया गया है।

अंगीठी में जो कोक या कोयला जलता है वह वात भट्टी के योग से

कार्बन एकौक्साइड देता है। यह गैस ऊपर को धड़ में उठती है। ऊपर से नीचे को आता हुआ द्रव इसके संपर्क में आकर अपचित होता है।

$$C + CO_2 = 2CO$$ (अंगीठी के ऊपर)

(१) ५००°–६००° के बीच में—

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

यह अपचयन दो पदों में होता है—४००° और ७००° के बीच में

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO$$

और फिर ७००° और ६००° के बीच में—

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

इस प्रकार अपचायक प्रान्त में लोहे का अयस्क लोहे में परिणत हो जाता है। पर साथ ही साथ यह कुछ धातु-लोहा कार्बन एकौक्साइड से प्रतिकृत होकर फिर ऑक्साइड बन जाता है—

$$3Fe + 4CO = Fe_3O_4 + 4C$$

$$2Fe + 3CO = Fe_2O_3 + 3C$$

इस प्रकार फेरिक ऑक्साइड, Fe_2O_3, और फेरस-फेरिक ऑक्साइड, Fe_3O_4, बनते हैं।

इस ऊपर के अपचायक प्रान्त में ही जो चूने का पत्थर अयस्क के साथ आया है, तप्त होकर चूना बन जाता है—

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

कार्बन द्विऑक्साइड गैस तो ऊपरी भाग के द्वार से निकल जाती है, और यह कैलसियम ऑक्साइड अयस्क में मिली बालू से संयुक्त होकर गलनीय कैलसियम सिलकेट बनाता है—

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

यह गल्य अंगीठे के पास बने हुये द्वार से बाहर बहा लिया जाता है।

भट्टी के उदर के पास रक्त तप्त पदार्थों का तापक्रम १२००°–१३००° होता है। यहाँ निम्न प्रतिक्रियायें भी साथ साथ होती हैं—

$$2CO = CO_2 \uparrow + C$$

(१) यह कार्बन अपचयन की प्रतिक्रिया को पूर्ण करता है, अर्थात् यदि कुछ अयस्क अब तक बिना अपचित हुये बच रहा हो, तो वह फिर यहाँ पूर्णतः अपचित हो जाता है।

(२) अयस्क के साथ में जो कुछ थोड़ा सा फॉसफेट भी हो, वह फॉसफोरस में अपचित हो जाता है। यह मुक्त फॉसफोरस लोहे के साथ फॉसफ़ाइड बनाता है—

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 10C = 3\,(2CaO \cdot SiO_2) + P_4 + 10CO$$

$$3Fe + P = Fe_3P$$

इस प्रकार वात भट्टी में तैयार लोहे में कुछ लोह-फॉसफाइड, और इसी प्रकार कुछ लोह सिलिसाइड, एवं लोह कार्बाइड भी मिले होते हैं। कुछ सलफाइड भी होता है। इन अशुद्धियों की मात्रा के ऊपर तैयार लोहे के गुण बहुत कुछ निर्भर हैं। अंगीठी में एक ओर को जो द्वार बना है, उससे यह गला हुआ लोहा बाहर बहा लिया जाता है, और इसे बालू के साँचों में ढाल लेते हैं। ढले हुये इस पदार्थ की आकृति शूकर के समान होने के कारण इसे शूकर-लोहा या पिग आयरन (pig iron) कहते हैं।

कभी कभी वात भट्टी से निकला गला हुआ लोहा इस्पात बनने के लिये सीधे कारखाने भेज दिया जाता है।

वात भट्टी द्वारा प्राप्त पदार्थ—वात भट्टी द्वारा चार प्रकार के पदार्थ प्राप्त होते हैं—(१) शूकर-लोहा, (२) गल्य, (३) भट्टी की गैसें, (४) भट्टी की रज।

शूकर लोहा (pig iron) **अथवा ढलवाँ लोहा** (Cast iron)—शूकर-लोहे का ही नाम ढलवाँ लोहा है। यह शुद्ध नहीं होता। इसमें १·५ से ४ प्रतिशत तक कार्बन होता है। इसके अतिरिक्त जैसा ऊपर कहा गया है, इसमें थोड़ा सा सिलिकन, फॉसफोरस, गन्धक, मैंगनीज़ आदि भी होते हैं।

Fe	९२–९५%	P	०·५–१%
C	३–४·३%	S	०·३–१%
Mn	०·२– १%	Si	१–२%

इसमें कुछ कार्बन तो लोह कार्बाइड, Fe_3C, (सीमेंटाइट) के रूप में और कुछ ग्रेफाइट के रूप में होता है। ग्रेफाइट वाला लोहा कुछ धूसर रंग का होता है।

गला हुआ ढलवाँ लोहा जब वेगपूर्वक ठंढा किया जाता है, तो इसमें सिलिकन कम और मैंगनीज़ अधिक होता है। ऐसी अवस्था में इसका नाम **श्वेत** (white) **शूकर-लोहा** होता है। लगभग सभी कार्बन कार्बाइड के

रूप में रहता है। यह भंगुर पदार्थ है और हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में पूर्णतः विलेय है। घुलने पर हाइड्रोजन और हाइड्रोकार्बन का मिश्रण बनता है—

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$
$$Fe_3C + 6HCl = 3FeCl_2 + CH_4 + H_2$$

यदि गले हुये ढलवाँ लोहे में कम से कम २·५ प्रतिशत सिलिकन हो, और यह धीरे धीरे ठंढा किया जाय तो इसका अधिकांश कार्बन ग्रेफाइट-पत्र के रूप में पृथक् हो जाता है। इस प्रकार प्राप्त लोहा मृदु होता है। इसे हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलें तो हाइड्रोजन निकलता है, और ग्रेफाइट अविलेय बच जाता है। इस प्रकार के लोहे का नाम धूसर (grey) **शूकर-लोहा** है।

श्वेत और धूसर शूकर लोहे की बीच की अवस्था के लोहे का नाम **चितकबरा** (mottled) **शूकर-लोहा** है।

शुद्ध लोहे में ४·२५% तक कार्बन विलेय है, पर यदि मैंगनीज़ भी विद्यमान हो, तो और अधिक कार्बन घुल जाता है।

स्पीगल आयसन (Spiegel eisen)—और **फेरोमैंगनीज़**—ये भी शूकर लोह हैं पर इनमें १० प्रतिशत से अधिक (२०-३२% तक) मैंगनीज़ होता है। तोड़ने पर चमकीला पृष्ठ निकलता है।

गल्य—गलित धातु के अतिरिक्त प्रतिक्रिया में जो अन्य गलित पदार्थ बनते हैं, वे गल्य कहलाते हैं। ये हलके होते हैं, अतः इनकी तह गली हुई धातु के ऊपर तैरती है। यह कैलसियम सिलिकेट और ऐल्यूमीनियम सिलिकेट का मिश्रण होता है—

$$3(2CaO.SiO_2) + 2Al_2O_3.3SiO_2$$

मूल अयस्क में सिलिकेट और ऐल्यूमीनियम की अशुद्धियाँ होती हैं जिनका दूर करना आवश्यक है। यदि अयस्क में कैलसियम की मात्रा पहले से ही काफी हो, और सिलिकेट न हो तो गल्य बनाने के लिये ऊपर से थोड़ी सी बालू छोड़नी पड़ती है, और यदि सिलिकेट अधिक हो तो चूना छोड़ना पड़ता है।

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$
$$Al_2O_3 + 3SiO_2 = Al_2(SiO_3)_3$$

कैलसियम और ऐल्यूमीनियम सिलिकेट गलनशील हैं। गल्यों का रंग श्वेत होता है, पर बहुधा इसमें थोड़ा सा हरापन, नीलापन, भूरापन या कालापन भी होता है।

वातभट्टी से निकली गैसें—भट्टी में अधिकतर तो कार्बन द्विऑक्साइड गैस बनती है, पर इसका बहुत कुछ अंश तप्त लोहे के संपर्क से फिर कार्बन-एकौक्साइड में अपचित हो जाता है।

$$3CO_2 + 2Fe = Fe_2O_3 + 3CO$$

वातभट्टी से निकली हुई गैसों का संगठन निम्न प्रकार हो जाता है—

नाइट्रोजन	६३%	मेथेन	१–३%
CO_2	५-८%	हाइड्रोजन	१-२%
CO	२४-३०%		

इन गैसों का उपयोग कूपर.स्टोवों में किया जाता है जैसा कि कहा जा चुका है।

रज (Dust)—गैसों के साथ बहुत सी धूल या रज भी उड़ कर आती है। इस रज में अयस्क, द्रावक और ईंधन के कण होते हैं। भिन्न भिन्न कारखानों में भिन्न भिन्न विधियों से इस रज को इकट्ठा करने के विधान होते हैं—रजो ग्राहक, तरह तरह के छन्ने और विद्युत् विसर्ग पर निर्भर विधियों का उपयोग होता है।

घनवर्धनीय या पिटवाँ लोहा (Malleable or wrought iron)—यह लगभग शुद्ध लोहा होता है। इसमें ०·१२ प्रतिशत तक कार्बन होता है। कुछ गल्य भी (२–३%) इसमें आस्रसित रहता है। इसकी रचना तन्तुमय होती है, अतः यह दृढ़ और घनवर्धनीय होता है। इसे हथोड़े से पीट कर बढ़ाया जा सकता है। यह ढलवाँ लोहे की अपेक्षा उच्चतर तापक्रम पर पिघलता है (१४००°–१५००°)। इसमें सम्पूर्ण घुली हुई अशुद्धियाँ ०·५ प्रतिशत से कम ही होती हैं।

पिटवाँ लोहा बनाने की दो प्रकार की विधियाँ हैं—(१) अयस्क से पिटवाँ लोहा, (२) ढलवाँ लोहे से पिटवाँ लोहा।

अयस्क से पिटवाँ लोहा—हमारे देश में पुरानी पद्धति अयस्क से सीधे पिटवाँ लोहा तैयार करने की है। जमीन पर ही छोटी छोटी भट्ठियाँ तैयार कर ली जाती हैं, जिनके निम्न भाग में दो छेद होते हैं। एक छेद से तो

खाल की धोंकनी से हवा भीतर भेजते हैं, और दूसरे छेद से गल्य और धातु बाहर निकालते हैं। भट्टी जैसे ही तप उठती है अयस्क का चूरा और कोयला इसमें डालते हैं। ४–६ घंटे में रन्ध्रमय लोहा तैयार हो जाता है। यह पिटवाँ लोहा घन की चोट से बढ़ाया जा सकता है।

ढलवाँ लोहे या शूकर लोहे से पिटवाँ लोहा—जैसा पीछे कहा जा चुका है, ढलवें लोहे में कार्बन, सिलिकन, फॉसफोरस, गन्धक, मैंगनीज़ आदि अपद्रव्य सब मिल कर ५–८ प्रतिशत होते हैं। इसे क्षेपक या परावर्त्तक भट्टी (reverberatory furnace) में गलाते हैं। गला कर इसमें सोडियम कार्बोनेट और कुछ मैंगनीज़ मिला देते हैं। ये पदार्थ गलनशील सलफाइड, फॉसफेट, सिलिकेट आदि बना देते हैं। कुछ द्रव्यों का उपचयन हो जाता है, और शुद्ध लोहा बच रहता है।

सन् १७८४ में कॉर्ट (Cort) ने पंकन-विधि, या पुडलिंग-विधि (Puddling process) का आविष्कार किया। इस विधि में क्षेपक भट्टी का उपयोग किया जाता है। इस भट्टी की दीवारों और फर्श पर फेरिक ऑक्साइड, (हेमेटाइट) का अस्तर होता है। यह ऑक्साइड ढलवाँ लोहे के कार्बन का अपचयन कर देता है—

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$

पिघले हुये लोहे में होकर कार्बन एकौक्साइड गैस के बुलबुले उठते हैं, और गले द्रव्य में उफान सा आता है।

"पंकन-विधि" के चार अंग हैं–(१) द्रावण अवस्था–इस अवस्था में लोहा गलता है, और सिलिकन, मैंगनीज और फॉसफोरस का उपचयन होता है। वह इस प्रकार अलग हो जाते हैं। इनका मैल या "पंक" काँछ-कर अलग कर दिया जाता है।

(२) **कथनावस्था**—इस अवस्था में लोह किट्ट (अर्थात् लोहे का ऑक्साइड) गले हुये पदार्थ में डाला जाता है। कुछ लोहे का ऑक्साइड भट्टी के अस्तर से प्राप्त होता है। यह ढलवाँ लोहे के कार्बन से उपर्युक्त समीकरण के अनुसार प्रतिक्रिया करता है। कार्बन और सिलिकन का भी उसी प्रकार उपचयन हो जाता है। कार्बन एकौक्साइड का प्रत्येक बुदबुदा जब फूटता है, वह जल उठता है। इसे पंक ज्वाला या "पुडलर–मोमबत्ती" कहा जाता है। जब सब कार्बन उड़ जाता है तो उबाल बन्द हो जाता है और धातु कड़ी पड़ जाती है।

(३) अन्तिम शोधनावस्था—इसमें शेष कार्बन और मैंगनीज़ दूर किया जाता है।

(४) गोलावस्था (Balling)—अब जो मृदु लोहा मिला उसके ७५–७० पौंड के गोले बना लिये जाते हैं। इन्हें फिर घन से पीट कर निचोड़ा जाता है जिससे इसके गल्य पदार्थ दूर हो जाते हैं।

इस्पात का व्यवसाय

[Steel industry]

वज्रायस् या इस्पात इस प्रकार का लोहा है जिसमें ढलवां या शूकर लोहे से कम पर पिटवाँ लोहे से अधिक कार्बन होता है। संसार का अधिकांश लोहा इस्पात बनाने के काम आता है। इस्पात में ०·५ से १·५ प्रतिशत से कम ही गन्धक होता है। मैंगनीज ०·५ प्रतिशत और सिलिकन ०·३ प्रतिशत तक इसमें होते हैं। इस्पात में कुछ अन्य धातुयें भी विभिन्न देशों में मिलायी जाती हैं। जैसे यदि ऐसी इस्पात बनानी हो जो धब्बे न डाले, तो उसमें क्रोमियम मिलाया जाता है। औज़ार बनाने की इस्पात में मैंगनीज़, टंगस्टन और वैनेडियम मिलाते हैं।

वज्रायस्, स्टील या इस्पात बनाने की विधियाँ चार प्रकार की हैं—

(१) सीमेंटीकरण विधि— — "Cementation"
(२) अम्ल और भास्म परिवर्त्तक विधि—"Converter"
(३) आम्ल और भास्म खुली अंगीठी-विधि—"Openhearth"
(४) विद्युत् विधि—"Electrical"

सीमेंटीकरण विधि—इस्पात बनाने की यह सबसे प्राचीन विधि है। इस विधि में शुद्ध पिटवाँ लोहे के छड़ या लट्ठे काट लेते हैं, और फिर लकड़ी के कोयले में दबा कर सात दिन तक गरम होने देते हैं। पिटवाँ लोहा धीरे धीरे कार्बन की आवश्यक मात्रा ले लेता है। यह कार्बन संभवतः कार्बन एकौक्साइड द्वारा प्राप्त होता है।

$$11Fe + 3CO = 3Fe_3C + Fe_2O_3$$

इस विधि में छड़ या लट्ठे के भीतर के भाग पर क्रिया अधूरी रह जाती है, पृष्ठ भाग का लोहा इस्पात बन जाता है। अतः समस्त लोहे को गलाकर एकरस कर लिया जाता है, और फिर इसे ढाल लेते हैं। इस प्रकार बने इस्पात को

"भूषा-इस्पात" (Crucible steel) भी कहते हैं। छूरे और अन्य औज़ारों के बनाने में यह काम आती है।

बेसीमर इस्पात—जब से बेसीमर (Bessemer) ने सन् १८५५ में अपने अंडाकार परिवर्त्तक (Converter) का आविष्कार किया तब से इस्पात बनाने की विधि बड़ी सरल हो गई है। इस विधि में ढलवाँ या शूकर लोहा गलाया जाता है, और गले लोहे में होकर हवा धोंकी जाती है। ऐसा करने से ढलवाँ लोहे का अधिकांश कार्बन अपचित होकर कार्बन एकौक्साइड बन जाता है; और सिलिकन का सिलिका बन जाता है, जो धातु के साथ सिलिकेट गल्य बना कर ऊपर तैरने लगता है। यहाँ से यह काँछ कर अलग कर दिया जाता है।

चित्र १३२—बेसीमर परिवर्त्तक

$$2C + O_2 = 2CO$$
$$Si + O_2 = SiO_2$$
$$2Fe + O_2 + 2SiO_2 = 2FeSiO_3$$

इस विधि से फॉसफोरस को दूर करना कठिन है। अतः ऐसा शूकर लोहा ही लेना चाहिये जिसमें फॉसफोरस न हो (जैसे लाल हेमेटाइट से प्राप्त लोहा)।

बेसीमर की प्रारंभिक विधि में परिवर्त्तक के भीतर अस्तर गेनिस्टर (ganister) नामक पदार्थ का होता था जो बालू से बनाया जाता था। यह अस्तर लोहे के फॉसफोरस को दूर करने में समर्थ न था। बाद को गिलक्राइस्ट (Gilchrist) और थॉमस (Thomas) ने चूने और मेगनीशिया का अस्तर (कोलतार से सान कर) चढ़ाया। गले लोहे में हवा धौंकने के अनन्तर कुछ चूना इसमें और छोड़ा जाने लगा। गिलक्राइस्ट-थॉमस विधि से लोहे का फॉसफोरस पूर्णतः अलग किया जा सका—

$$4P + 5O_2 = P_2O_5$$

$$CaO + P_2O_5 = Ca(PO_3)_2$$

$$MgO + P_2O_5 = Mg(PO_3)_2$$

इन प्रतिक्रियाओं के आधार पर कैलसियम और मेगनीशियम फॉसफेट का मैल गले ताँबे के ऊपर आ गया।

यह उल्लेखनीय बात है कि इस भास्म अस्तर के उपयोग करने पर आवश्यक हो जाता है कि लोहे में सिलिका बहुत न हो, नहीं तो यह अस्तर के साथ कैलसियम सिलिकेट बना देगा, और अस्तर छूट जायगा। गिलक्राइस्ट विधि में गल्य में कैलसियम-मेगनीशियम फॉसफेट होते हैं जिनका उपयोग खाद के रूप में होता है।

इस्पात बनाने के लिये वात भट्टी से सीधा गला हुआ ढलवाँ लोहा बेसीमर परिवर्त्तक में भेजा जाता है, और इसमें हवा का प्रवाह आरंभ किया जाता है। हवा थोड़े से लोहे का उपचयन करके फेरस ऑक्साइड बनाती है। यह सिलिकन और मैंगनीज़ से प्रतिक्रिया करता है—

$$3FeO + Si = FeSiO_3 + 2Fe$$

$$Mn + FeO = Fe + MnO$$

जब तक ये प्रतिक्रियायें होती हैं, परिवर्त्तक के मुख से कोई ज्वाला नहीं निकलती। पर बाद को कार्बन के साथ प्रतिक्रिया आरंभ होती है—

$$Fe_3C + FeO = 4Fe + CO\uparrow$$

यह कार्बन एकौक्साइड परवर्त्तक के मुँह पर आकर जल उठती है। मुँह पर से बहुत बड़ी ज्वाला उठती है। जब ज्वाला शान्त पड़ जाय, तो समझना चाहिये कि ढलवाँ लोहा साफ़ हो गया है; इसमें कुछ लोह ऑक्साइड अवश्य मिला रहता है। इसे दूर करने के लिये इसमें थोड़ा सा स्पीगल आयसन (Spiegel eisen) अर्थात् शूकर लोहा जिसमें २०% के लगभग मैंगनीज़ हो, मिलाया जाता है। इसे मिलाने पर ज़ोरों से प्रतिक्रिया फिर आरंभ होती है। मैंगनीज़ लोह ऑक्साइड के ऑक्सीजन से संयुक्त हो जाता है—

$$Mn + FeO = Fe + MnO$$

यह मैंगनीज़ ऑक्साइड गल्य रूप में पृष्ठ पर आ जाता है। इसे अलग काँछ लेते हैं।

इस प्रकार जो लोहा तैयार हुआ उसे इस्पात कहते हैं। मृदु इस्पात का संगठन निम्न प्रकार होता है।

लोहा	९८·४%	फॉसफोरस	०·१%
कार्बन	०·४%	गन्धक	०·०६%
मैंगनीज़	०·६%	सिलिकन	०·१%

विवृत चुल्लि-विधि—Open-Hearth Process—इस्पात बनाने की यह विधि बड़े महत्व की है। सन् १८६३ में सीमेन्स (Siemens) ने और सन् १८६४ में मार्टिन (Martin) ने इसका प्रयोग किया। इस विधि में शूकर लोहा, लोहे के छीजन और लोह ऑक्साइड तीनों का मिश्रण अति उच्च तापक्रम तक गरम किया जाता है। इसकी प्रतिक्रियायें उसी प्रकार की हैं, जैसा कि पंकन-विधि (Puddling process) की। इस विधि में लोह ऑक्साइड की प्रतिक्रिया कार्बन, सिलिकन, मैंगनीज़ और फॉसफोरस के साथ होती है। इन तत्वों के ऑक्साइड बनते हैं—

$$3C + Fe_2O_3 = 3CO + 2Fe$$
$$6P + 5Fe_2O_3 = 3P_2O + 10Fe$$
$$3Mn + Fe_2O_3 = 3MnO + 2Fe$$

चित्र १३३—सीमेन्स-मार्टिन विधि

कार्बन एकौक्साइड तो उड़ कर हवा के साथ जल उठता है। दूसरे ऑक्साइड P_2O_5, SiO_2, MnO, आदि अस्तर के साथ संयुक्त होकर

गल्य बनाते हैं। सिद्धान्त रूप से यह विधि सरल है पर व्यवहार की दृष्टि से यह सुगम नहीं है। इसके लिये आवश्यक है कि इतनी बड़ी भट्टी हो कि जिसमें १०० टन तक का लोहा श्वेत ताप कर गरम किया जा सके।

सीमेन्स मार्टिन विधि में भट्टी बाहर से ढलवाँ लोहे की होती है। और इसके भीतर ऐसी आग्नेय ईंटों का अस्तर होता है जिनमें सिलिका काफ़ी हो। भट्टी के फर्श पर या तो भास्म अस्तर (चूना और मेगनीशिया का) होता है या आम्ल-अस्तर (जैसे आग्नेय बालू का)। यदि लोहे में फॉसफोरस बहुत हो तो भास्म अस्तर का उपयोग करते हैं। भट्टी में लोहा, लोहे का छीजन और लोहे, के ऑक्साइड का मिश्रण रखते है। किसी "पुनरुत्पादक" से जिसकी ईंटों की जाली गैसों से ही गरम में की गई हो, "उत्पादक गैस" या प्रोड्यूसर गैस भट्टी में प्रविष्ट की जाती है। एक दूसरे पुनरुत्पादक से हवा भट्टी में प्रविष्ट कराते हैं। भट्टी के प्रकोष्ठ में हवा और उत्पादक गैस दोनों जलती हैं। इनके जलने पर प्रकोष्ठ का तापक्रम बहुत ऊँचा उठ जाता है। जलने पर जो गैसें बनती हैं उनके बाहर निकालने के लिये दो मार्ग होते हैं। इनसे ये तप्त गैसें निकल कर पुनरुत्पादकों को फिर गरम करने के काम आती हैं।

इस विधि में कई लाभ हैं। इस्पात का संगठन यथेष्ठ बनाया जा सकता है, लोहे के छीजन का भी इसमें उपयोग हो जाता है, और इस्पात एकरस बनती है। हाँ, इसमें ईंधन का खर्च अवश्य विशेष होता है, पर इस्पात इतनी अच्छी बनती है कि यह खर्च वसूल हो जाता है।

विद्युत् इस्पात—विद्युत् भट्टियों में तैयार की गई इस्पात बहुत शुद्ध होती है, इसमें गन्धक बिलकुल नहीं होता। ये भट्टियाँ ऊपर वाली भट्टियों में तैयार किये गये इस्पात को ही और अधिक शुद्ध करने के काम आती हैं। इन भट्टियों में भास्म-अस्तर होता है। गरम होने पर इनमें जब इस्पात गल जाती है, तो ऊपर से कुछ चूना, बालू और फ्लोरस्पार छोड़ा जाता है। भट्टी बन्द कर दी जाती है, जिससे लोहा ऑक्सीजन के संपर्क से बचा रहे। थोड़ी देर में प्रतिक्रिया पूरी हो जाती है। चूना इस्पात के कार्बन और गन्धक के साथ संयुक्त होकर कैलसियम कार्बाइड और सलफाइड बनाता है। भट्टी की अपचायक परिस्थितियाँ सम्पूर्ण ऑक्सीजन को दूर कर देती हैं।

यदि मिश्र-इस्पात तैयार करनी हो, तो इसी समय कुछ फेरो-मैंगनीज़ या फेरो-क्रोमियम छोड़ा जाता है।

अयस्क से लोहे की प्राप्ति

अयस्क
हेमेटाइट, या स्पैथिक लोहा

धोना → मिट्टी पृथक्

चुम्बकी सान्द्रीकरण

निस्तापन → CO_2, H_2O, S और कार्बनिक पदार्थ पृथक्। FeO से Fe_2O_3 का बनना

संघट्टीकरण
↓
चूने का पत्थर → **वात भट्ठी** ← कोक और वात (दाब पर हवा)

गल्य Ca, Al-सिलिकेट | **ढलवां लोहा (शूकर लोहा)** | वात भट्ठी की गैस — कूपर स्टोव में जाती है। | रज

पंकन-विधि
Si, Mn, P पृथक् → गलाने पर
Fe_2O_3
क्वथनावस्था → C और शेष Si और Mn पृथक्

शोधनावस्था → शेष C और Mn पृथक्
घन से आघात देकर और निचोड़ कर
गोलावस्था → गल्य पृथक्

पिटवाँ लोहा

शूकर या ढलवाँ लोहा
→ बेसीमर परिवर्त्तक → गल्य SiO_2, → C पृथक्, → **बेसीमर इस्पात**
→ विद्युत चुल्लि विधि (मेगनीशिया और चूने का अस्तर) → CO के रूप में C पृथक्, → कैलसियम फॉसफेट रूप में Ca पृथक् (खाद) → **इस्पात**

इस्पात
↓
विद्युत् भट्ठी में
↓
अति शुद्ध इस्पात

वज्रायस् या इस्पात की प्रकृति—इस्पात लोहे का अति मूल्यवान रूप है। इसमें बल, कठोरता और दृढ़ता तीनों होती हैं। घन की चोट पर इसे झुकाया और बढ़ाया भी जा सकता है। इसे गरम करके, अथवा इस पर पानी चढ़ा कर या मृदु (टेम्पर) करके यथेच्छ दृढ़ और यथेच्छ मृदु भी किया जा सकता है। यह इसकी और विशेषता है।

जब इस्पात को धीरे धीरे ठंढा करते हैं या एनील करते हैं, यह सापेक्षतः मृदु होती है, इसे झुका सकते हैं, इसमें छेद कर सकते हैं, और यह मुड़ तो जाती हैं पर टूटती नहीं। पर यदि इस्पात को ७००° के लगभग ऊँचे तापक्रम पर गरम करके एक दम ठंढा करें, तो यह बहुत ही कठोर हो जाती है और भंगुर भी हो जाती है, इतनी भंगुर कि किसी उपयोगी काम में नहीं आ सकती। पर यदि इसी इस्पात को एक बार फिर सावधानी से गरम किया जाय, तो यह कम भंगुर और कम कठोर बन जाती है। इस प्रक्रिया को **मृदुकरण** या **टेम्परिंग** कहते हैं। ठीक तापक्रमों के प्रयोग से विभिन्न गुणों की इस्पात बनायी जा सकती है जिनका उपयोग भिन्न भिन्न कामों में हो सकता है। उदाहरणतः यदि चाकू या उस्तरे के लिये इस्पात बनानी है तो दुबारा थोड़ा ही गरम करना चाहिये। इस काम के लिये इस्पात कठोर होनी चाहिये। यह आवश्यक नहीं है कि यह चोट सह सके। पर यदि बसूले, आरी या फड़ुवे के लिये इस्पात बनानी हो तो दुबारा ऊँचे तापक्रम तक गरम करना चाहिये। इस काम के लिये जहाँ यह आवश्यक है कि इस्पात दृढ़ हो, यह भी आवश्यक है कि यह भंगुर न हो।

इस्पात की दृढ़ता कार्बन की मात्रा पर भी निर्भर है। साधारण इस्पात में ०·५ से १·५ प्रतिशत तक कार्बन होता है। मृदु इस्पात में ०·५ प्रतिशत से कम कार्बन होता है।

यहाँ यह भी ध्यान रखने योग्य बात है कि यदि ऊँचे तापक्रम तक इस्पात को तपा कर इसे पारे या ताप के अच्छे चालक किसी और द्रव्य में बुझावें तो जो इस्पात बनेगी वह अधिक कठोर और भंगुर होगी। पर तप्त इस्पात को पानी में बुझावें तो सापेक्षतः नरम और भंगुर इस्पात बनेगी। पर यदि तेल में बुझावें तो दृढ़ होगी पर भंगुर न होगी (क्योंकि तेल में बुझाने पर तापक्रम धीरे धीरे गिरता है)।

तप्त इस्पात का रूप-रंग देख कर ही पता चल जाता है कि इसका तापक्रम क्या है। यदि कठोर इस्पात के पृष्ठ पर पॉलिश की हो, और इसे

धीरे धीरे गरम करें तो तापक्रम के अनुसार इसके रंग बदलेंगे। पहले तो भूसी का सा हलका रंग आवेगा (२२०°) ; फिर यह रंग गहरा पड़ जावेगा (२३०°) ; गहरा पीला हो जावेगा (२४५°) ; फिर भूरा पड़ेगा (२५५°) ; फिर बैंजनी चितकबरा होगा (२६५°) ; फिर बैंजनी रंग हो जायगा (२७५°); फिर कासनी रंग का हो जायगा (२९५°) और अन्त में नीले रंग का हो जाता है (३२०°)। अनुभवी व्यक्ति इन रंगों को देख कर ही तापक्रम का अनुमान कर लेते हैं। इस्पात की बनी भिन्न भिन्न चीज़ों के लिये भिन्न भिन्न तापक्रम तक गरम करना चाहिये।

२२०° तक भाला, छुरा, डाक्टरी चाकू।
२३०° ,, छुरा, डाक्टरी शल्यास्त्र।
२४५° ,, कलम पेन्सिल बनाने के चाकू, लकड़ी काटने का औज़ार।
२५५° बसूला, आरी।
२६५° बसूला, जेबी चाकू।
२७५° रोटी काटने के चाकू, काँटे, छुरा।
२९५° तलवार, घड़ी की कमानी।

लोहे के रूपान्तर—जैसे गन्धक या फॉसफोरस के स्थायी और अस्थायी रूपान्तर होते हैं, उसी प्रकार लोहे के भी कई रूपान्तर ज्ञात हैं। यदि शुद्ध लोहे को ८९०° तक गरम किया जाय, तो इसके अणुओं की रचना में परिवर्त्तन हो जाता है।

साधारण शुद्ध लोहा ७६०° के नीचे स्थायी है और मृदु एवं चुम्बकीय है। पिटवाँ लोहा इसी प्रकार का है। इसे **ऐलफा-फेराइट** (alpha ferrite) कहते हैं। इसमें लोह कार्बाइड, Fe_3C, अधिक नहीं घुलता।

यदि लोहे को ९००° तक गरम किया जाय तो जो लोहा बनता है, वह चुम्बकीय नहीं होता। यह कार्बाइड **सीमेंटाइट** (cementite) के साथ ठोस विलयन बनाता है। इसे **गामा फेराइट** (gama ferrite) कहते हैं। लोहे को यदि १४००° तक गरम करें तो तीसरे प्रकार का लोहा बनता है जिसे **डेल्टा-फेराइट** (delta ferrite) कहते हैं। यह लोहा कार्बाइड को घोलने में असमर्थ है।

$$\text{ऐ० फेराइट} \overset{९००°}{\rightleftarrows} \text{गा० फेराइट} \underset{१४००°}{\rightleftarrows} \text{डे० फेराइट}$$

इसी प्रकार यदि डेल्टा फेराइट को ठंढा करें तो १४००° के नीचे यह गामा-फेराइट में परिणत होने लगता है, और फिर ९००° के नीचे ऐलफा-फेराइट में।

यदि द्रव लोहे को वेगपूर्वक बुझाया जाय तो यह लोह कार्बाइड (सीमेंटाइट) का ठोस विलयन बनाते हुये गामा-फेराइट में परिणत हो जायगा। यह एकरस कठोर और भंगुर इस्पात है। इसका नाम ऑस्टेनाइट (austenite) है।

पर यदि द्रव लोहे को धीरे धीरे ठंढा करें, तो लोह कार्बाइड (सीमेंटाइट) विभक्त हो जाता है। ऐसा होने पर लोहा ११३७° पर ठोस पड़ता है। इसमें लोह कार्बाइड के विभाजन से बना कार्बन ग्रेफाइट के पत्रों के रूप में रहता है।

यदि किसी इस्पात में कार्बन कम हो, तो कभी कभी धीरे धीरे ठंढा करने पर ऐसा लोहा प्राप्त होता है जिसमें शुद्ध लोहे (ऐ० फेराइट) के मणिभ एक दूसरे प्रकार के सूक्ष्म पत्राकार मणिभों से पृथक् हो जाते हैं। इन पत्राकार मणिभों में बारी बारी से लोहे और सीमेंटाइट (कार्बाइड) की तहें होती हैं। इन पत्राकार मणिभों को पर्लाइट (pearlite) कहते हैं।

नीचे के चित्र में लोहे पर कार्बन का प्रभाव चित्रित किया गया है।

चित्र १३४—लोह-कार्बन वक्र

क—शुद्ध (डे० फेराइट) लोहे का द्रवणांक

कख—द्रव लोहे के हिमांक पर कार्बन का प्रभाव (liquidus)

कग—ठोस लोहे के द्रवणांक पर कार्बन का प्रभाव (solidus)

ख—चलविन्दु (eutectic) (११२५°)
(ऑस्टेनाइट और सीमेंटाइट के बीच में)

खघ—सीमेंटाइट का विलेयता वक्र

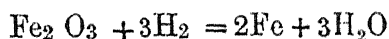
चग—ऑस्टेनाइट में कार्बन की विलेयता
च = ०·८६% कार्बन

छच—गा० फेराइट ⇌ ए० फेराइट की परिवर्तन-शीलता (कार्बन के हिसाब से साम्य-तापक्रम पर प्रभाव)।

च—चल बिन्दु-ऐ० फेराइट और पर्लाइट के बीच में।

जझ—इस रेखा पर चुम्बकीय परिवर्तन होता है। (७६०°)

शुद्ध लोहे के गुण—प्रयोगशालाओं के काम का अतिशुद्ध लोहा शुद्ध फेरिक ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में तपा कर तैयार किया जा सकता है—

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

फेरस लवणों के विद्युत् विच्छेदन से भी अतिशुद्ध लोहा प्राप्त होता है।

शुद्ध लोहा सफेद रंग का होता है। यह ५२५° के लगभग तापक्रम पर पिघलता है। बिजली की भट्टियों में यह उबाला जा सकता है। इसका घनत्व ७·८५ है और आपेक्षिक ताप ०·११०। लोहे की विशेषता इसका प्रबल अनुचुम्बकत्व है, जिसे लोह-चुम्बकत्व (ferromagnetism) कहते हैं। पर लोहे के प्रति चुम्बक का यह विशेष आकर्षण ७६६° के नीचे ही होता है। अतः संभवतः यह ऐलफा-फेराइट लोहे का ही गुण हो। शेष गामा और डेल्टा-फेराइटों में जो उच्च तापक्रमों पर ही स्थायी हैं लोह-चुम्बकत्व नहीं पाया जाता।

लोहा ऑक्सीजन् से शीघ्र संयुक्त होता है। इसका महीन चूर्ण हवा में जलता है, और ऑक्सीजन में तो बड़ी ही उग्रता से जलता है और चिनगारियों की फुलझड़ियाँ छूटती हैं। ऑक्सीजन के प्रति इस उग्रता का

उपयोग लोहे की मोटी मोटी चद्दरों को तोड़ने में किया जाता है। जिस स्थान पर से तोड़ना हो उसे ऑक्स-ऐसीटिलीन ज्वाला द्वारा श्वेत तप्त करते हैं। श्वेत ताप के अनन्तर ज्वाला में ऐसीटिलीन का प्रवाह रोक देते हैं। केवल ऑक्सीजन का प्रवाह पड़ने पर श्वेत तप्त लोहा कटने लगता है। जिस सीध में लोहे की चद्दर को चाहें, अब काटते जा सकते हैं।

लोहा क्लोरीन गैस में भी जलता है। प्रतिक्रिया में फेरिक क्लोराइड बनता है—

$$2Fe + 3Cl_3 = 2FeCl_3$$

अन्य हैलोजनों से भी यह संयुक्त होता है।
गन्धक की वाष्पों में यह जल कर फेरस सलफाइड बनाता है—

$$Fe + S = FeS$$

रक्त तप्त लोहा पानी की भाप के साथ प्रतिक्रिया करता है। ऐसी स्थिति में फेरसफेरिक (ferrosoferric) ऑक्साइड (चुम्बकीय ऑक्साइड) बनता है, और हाइड्रोजन मुक्त होता है—

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

लोहे पर वे ऐसिड जिनमें उपचायक गुण नहीं है, प्रतिक्रिया करके फेरस लवण और हाइड्रोजन देते हैं—

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

ढलवाँ लोहे और इस्पात में यदि कार्बाइड, फॉसफोरस, आर्सेनिक आदि अशुद्धियां भी हों तो वे ऐसिड के योग से गैसीय हाइड्राइड देंगी। (हाइड्रोकार्बन, फॉसफीन, आर्सीन आदि)। ये गैसें भी हाइड्रोजन के साथ निकलेंगी। अतः इस प्रकार प्राप्त हाइड्रोजन दुर्गन्धमय और विषैला होता है।

उपचायक ऐसिड लोहे के साथ अपचित हो जाते हैं। सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड लोहे के चूर्ण के साथ गरम होने पर फेरस सलफेट, और फेरिक सलफेट एवं गन्धक द्विऑक्साइड और गन्धक भी देता है—

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + SO_2$$

हल्का नाइट्रिक ऐसिड लोहे से अपचित होकर अमोनिया देता है। पर अधिक सान्द्र ऐसिड नाइट्रस ऑक्साइड, नाइट्रिक ऑक्साइड और

नाइट्रोजन परौक्साइड देते हैं। हलके ऐसिड के साथ फेरस नाइट्रेट, परन्तु सान्द्र ऐसिड के साथ फेरिक नाइट्रेट बनता है। प्रतिक्रियायें कुछ कुछ निम्न प्रकार हैं —

$$4Fe + 10HNO_3 = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
(हलका)

$$Fe + 6HNO_3 = Fe(NO_3)_2 + 3H_2O + 3NO_2$$
कुछ सान्द्र

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में लोहा निश्चेष्ट (passive) हो जाता है। यदि लोहे को क्रोमिक ऐसिड या सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में डुबोयें, तो इसमें कुछ परिवर्त्तन नहीं होता। अब इसे निकाल लें, तो यह ऐसा निश्चेष्ट हो जाता है कि इसके साथ कुछ प्रतिक्रिया ही नहीं होती, अर्थात् अब यह ताम्र सलफेट के विलयन में से ताँबा मुक्त नहीं करता। बहुत संभव है कि यह निश्चेष्टता इसके ऊपर एक अदृष्ट तह फेरस-फेरिक ऑक्साइड, Fe_3O_4 के जम जाने के कारण हो।

लोहे की निश्चेष्टता क्लोरिक ऐसिड या हाइड्रोजन परौक्साइड में डुबोने पर भी उत्पन्न की जा सकती है। इसी प्रकार यदि किसी विद्युत्-विच्छेदन में लोहे को धनद्वार (ऐनोड) बनाया जाय, तब भी यह निश्चेष्ट हो जाता है।

यदि हम हलके सलफ्यूरिक ऐसिड विलयन के भीतर किसी निश्चेष्ट लोहे को सचेष्ट लोहे से छुआ दें तो निश्चेष्ट लोहे की निश्चेष्टता दूर हो जायगी। निश्चेष्ट लोहे को हाइड्रोजन के प्रवाह में भी गरम करने पर सचेष्टता वापस आ जाती है। इन प्रयोगों से स्पष्ट है कि निश्चेष्टता किसी आक्साइड की पतली तह बन जाने के कारण है।

लोहे के किट्ट या जंग (Iron rust)—यह सब जानते हैं कि बरसात के दिनों में जब हवा में नमी रहती है, लोहे की चीज़ में जंग आसानी से लग जाता है। गरमी की शुष्क ऋतु में ज़ंग देर में लगता है। यह ज़ंग Fe_2O_3 से लेकर $Fe_2O_3 . 3H_2O$ अथवा $Fe(OH)_3$ के संगठन के बीच का है। बहुधा इसका संगठन $2Fe_2O_3 . 3H_2O$ होता है।

यह स्पष्ट है कि हवा के अभाव में केवल पानी से लोहे में ज़ंग नहीं लगता। यदि पानी उबाल डाला जाय, जिससे इसकी घुली हवा निकल जाय, और फिर इसमें लोहे की कीलें डाली जायँ और उबले पानी की तह पर मोम या वैसलीन की तह जमा दी जाय (जिससे हवा पानी में न जा सके)

तो एक वर्ष में भी इन कीलों पर ज़ङ्ग न लगेगा। इसी प्रकार सर्वथा शुष्क वायु में, जिसमें पानी की थोड़ी सी भी भाप न हो, लोहे पर ज़ङ्ग नहीं लगता है।

यह भी देखा गया है कि अति-शुद्ध लोहे में ज़ंग नहीं लगता। ज़ङ्ग के लिये आवश्यक है कि इसमें कुछ अशुद्धियाँ हों। यह भी ठीक है कि कार्बन द्विऑक्साइड की विद्यमानता में ज़ङ्ग लगने की प्रतिक्रिया वेग से होने लगती है।

यदि किसी धातु के टुकड़े का एक भाग दूसरे भाग की अपेक्षा अधिक विद्युत्-धनात्मक होगा, तो धातु का टुकड़ा शीघ्र घुलने लगेगा (उसी प्रकार जैसे शुद्ध जस्ते का टुकड़ा ताँबे के संपर्क में आने पर ऐसिड में अति वेग से घुलने लगता है)। साधारण लोहे और इस्पात में बहुत सी अशुद्धियाँ होती हैं। इनके कारण ही लोहे की चीज़ों में ज़ङ्ग लगने के अनेक केन्द्रों का आविर्भाव होता है। यदि लोहे में अशुद्धि न हो, पर कहीं खुरच दो तो भी ज़ंग लगना आरंभ हो जायगा।

यदि एक ही लोहे के टुकड़े का एक भाग दूसरे की अपेक्षा अधिक विद्युत्-धनात्मक या ऋणात्मक हो, तो अधिक धनात्मक वाला भाग ऐनोड (धनद्वार) का काम करेगा, और दूसरा अधिक ऋणात्मक भाग कैथोड (ऋणद्वार) का काम करेगा। धनद्वार पर से ऋणाणु (ऐलेक्ट्रोन) निकलेंगे, और यहाँ का लोहा फेरस आयन (Fe^{++}) बन कर विलयन में चला जायगा।

ये ऋणाणु कैथोड (ऋणद्वार) की ओर आवेंगे। यहाँ ये ऑक्सीजन और पानी के योग से OH^- आयन बन वेंगे—

धनद्वार पर— $Fe = Fe^{++} + 2$ ऋ

ऋणद्वार पर— $H_2O + O + 2$ ऋ $= 2OH^-$

ऋणद्वार पर लोहे में कोई क्षति नहीं होती। इन प्रतिक्रियाओं के द्वारा उत्पन्न फेरस आयन और हाइड्रौक्सिल आयन परस्पर प्रतिक्रिया करके पहले तो फेरस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देंगी, पर यह अवक्षेप वायु के ऑक्सीजन से फेरिक हाइड्रौक्साइड में अपचित हो जायगा—

$$Fe^{++} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow$$

$$2Fe(OH)_2 + O + H_2O = 2Fe(OH)_3 \downarrow$$

यही फेरिक ऑक्साइड धातु पर जमा हो जाता है जिसे हम किट्ट या ज़ङ्ग कहते हैं।

इवान्स (Evans) के अनुसार विभिन्न-वायुता भी ज़ङ्ग लगने का कारण हो सकती है। यदि किसी सेल के एक भाग में ऐसा पानी रक्खें जिसमें काफी हवा घुली हो, और दूसरे भाग में ऐसा पानी जिसमें बिलकुल हवा न हो, और दोनों भागों में एक ही प्रकार के लोहे की छड़ डुबोयें, तो इन दोनों लोहों को तार से जोड़ देने पर मालूम होगा कि बिजली की धारा प्रवाहित होने लगी है। अर्थात् एक लोहा दूसरे की अपेक्षा अधिक धनात्मक हो गया है। हवा वाले पानी में जो लोहा था वह कैथोड (ऋणद्वार) बन गया है, और बिना हवा वाले पानी का लोहा ऐनोड (धनद्वार) है। अतः क्षति बिना हवा वाले भाग पर आरंभ होती है (यहाँ का लोहा फेरस आयन बन कर विलयन में जाता है)। यह फेरस आयन पूर्व समीकरण के अनुसार हवा के ऑक्सीजन से योग से होने पर फेरिक ऑक्साइड का अवक्षेप देगी।

लोहे के ऑक्साइड

लोहे के तीन ऑक्साइड प्रसिद्ध हैं।

(१) फेरस ऑक्साइड, FeO—इसमें लोहे की संयोज्यता दो है। इसके लवण फेरस (ferrous) कहलाते हैं—फेरस सलफेट, $FeSO_4$ आदि।

(२) फेरिक ऑक्साइड, Fe_2O_3—इसमें लोहे की संयोज्यता तीन है। इसके लवण फेरिक (ferric) कहलाते हैं—फेरिक क्लोराइड, $FeCl_3$, आदि। ये अति सान्द्र क्षारीय विलयनों के साथ अस्थायी फेराइट (ferrite) जैसे $Na_2Fe_2O_4$, भी देते हैं। अर्थात् इस ऑक्साइड में क्षीण अम्ल-गुण भी हैं।

(३) फेरोसो-फेरिक ऑक्साइड, Fe_3O_4—इसमें लोहे के एक परमाणु की संयोज्यता दो है, और दो परमाणुओं की तीन है। इसे फेरस फेराइट $Fe''(Fe'''O_2)_2$ भी माना जा सकता है।

इन तीन ऑक्साइडों के अतिरिक्त एक चौथे ऑक्साइड की भी कल्पना की जा सकती है। यह त्रिऑक्साइड, FeO_3, है, जो स्वयं तो नहीं पाया जाता पर इससे बने अस्थायी फेरेट मिलते हैं जैसे K_2FeO_4

फेरस ऑक्साइड, FeO—यह ऑक्साइड कठिनाई से बनाया जाता है। फेरिक ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में ३००° पर गरम करने पर यह बनता है—

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + H_2O$$

यह फेरस ऑक्ज़ेलेट को गरम करके भी बनाया जा सकता है (फेरस सलफेट के विलयन में अमोनियम ऑक्ज़ेलेट मिलाने पर फेरस ऑक्ज़ेलेट बनता है)—

$$FeC_2O_4 = FeO + CO + CO_2$$

फेरस ऑक्ज़ेलेट को उबलते हुये कॉस्टिक पोटाश के विलयन में डालने पर यह अवक्षिप्त होता है—

$$FeC_2O_4 + 2KOH = FeO + H_2O + K_2C_2O_4$$

यह काला चूर्ण है, जो हवा के अभाव में १४२०° पर पिघलता है। हवा में गरम करने पर यह जल उठता है—

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$$

फेरस ऑक्साइड और लोहे के चूरे का मिश्रण फुलझड़ियाँ बनाने के काम आता है।

फेरस ऑक्साइड को हाइड्रोजन में ७००°–८००° पर गरम करें तो लोहा मिलता है—

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O$$

फेरस हाइड्रौक्साइड, $Fe(OH)_2$ —फेरस लवणों के ठंडे विलयन में क्षारों का विलयन मिलाने पर फेरस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है। यदि हवा के नितान्त अभाव में अवक्षेपण किया जाय, तो अवक्षेप का रंग सफेद होगा। हवा की उपस्थिति में इसका रंग आरंभ में हरा, $Fe_3(OH)_8$, और अन्त में फेरिक हाइड्रौक्साइड, $Fe(OH)_3$, बनने पर भूरा हो जाता है—

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$$

इसे शुष्क रूप में बनाना कठिन है। अन्य फेरस यौगिकों के समान यह अच्छा अपचायक पदार्थ है।

फेरिक ऑक्साइड, Fe_2O_3—प्रकृति में जो हेमेटाइट, Fe_2O_3, पाया जाता है वह फेरिक ऑक्साइड है। लिमोनाइट, $2Fe_2O_3$, $3H_2O$, भी जल युक्त फेरिक ऑक्साइड है। लोह माक्षिक, FeS_2, को गरम करने पर भी फेरिक ऑक्साइड बनता है—

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

फेरस सलफेट को तपाने पर भी फेरिक ऑक्साइड, बच रहता है-

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

प्रयोगशाला में फेरिक लवणों को क्षार के साथ प्रतिकृत करके फेरिक ऑक्साइड मिलता है—

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

इसका लाल चूर्ण आभूषणों और रत्नों को मांज कर साफ करने के काम में आता है। इसे रूज़ (rouge) कहते हैं।

फेरिक ऑक्साइड लाल से लेकर काले तक अनेक रंगों का बनता है। इसका रंग बनाने और तपाने की विधि पर निर्भर है। यह बड़ा स्थायी पदार्थ है, हवा-पानी का इस पर असर नहीं होता। हाइड्रोजन अथवा कार्बन एकौक्साइड के प्रवाह में गरम करने पर यह पहले तो फेरस ऑक्साइड, और अन्त में लोहा देता है—

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$
$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

कम तापक्रम तक तपाया गया फेरिक ऑक्साइड तो अम्लों में विलेय है, पर यदि ६५०° के ऊपर दहका लिया जाय, तो फिर यह अम्लों में नहीं घुलता (सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में बिलकुल नहीं, सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में धीरे धीरे)।

फेरिक ऑक्साइड का उपयोग पेंटों में किया जाता है।

फेरिक हाइड्रौक्साइड, $Fe(OH)_3$—प्रकृति में यह कई हाइड्रेटों के रूप में पाया जाता है। लोहे के किट्ट में या **गोथाइट,** (goethite) में यह $Fe_2O_3 H_2O$.

के रूप में मिलता है। अमोनिया और फेरिक लवणों के विलयनों के योग पर जो लुआबदार अवक्षेप आता है, वह मुख्यतः $Fe(OH)_3$ है—

$$\begin{matrix} HO \diagdown \\ \quad Fe—OH \\ HO \diagup \end{matrix}$$

यह अम्लों में आसानी से घुलता है—

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$

उबलते पानी में थोड़ा सा सान्द्र फेरिक क्लोराइड विलयन डालने पर श्लेष या कोलायडीय फेरिक हाइड्रौक्साइड, विलयन मिलता है। इस पर घनात्मक आवेश है—

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$$

इसे अपोहन (dialysis) द्वारा शुद्ध किया जा सकता है।

फेरिक हाइड्रौक्साइड के ताज़े अवक्षेप को ऐसीटिक ऐसिड में घोल कर अपोहन (dialysis) करने पर भी फेरिक हाइड्रौक्साइड का कोलायडीय विलय (sol) मिल सकता है। ग्लिसरीन, शक्कर आदि से यह विलय और अधिक स्थायी बनाया जा सकता है।

फेरोसोफेरिक ऑक्साइड, Fe_3O_4—यदि लोहे को ऑक्सीजन में जलावें अथवा यदि लोहे को पानी की भाप के प्रवाह में तपावें, तो यह बनता है—

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2O$$

इसे लोहे का **चुम्बकीय ऑक्साइड**, भी कहते हैं। प्रकृति में यह **मेगनेटाइट** के रूप में मिलता है, अर्थात् जिन प्राकृतिक पत्थरों में चुम्बकीय गुण होते हैं, वह फेरोस फेरिक ऑक्साइड हैं। ये पत्थर लोहे के चूरे को अपनी ओर खींच सकते हैं, और इनके लम्बे टुकड़े लटकाने पर उत्तर दक्षिण दिशा में ठहरते हैं।

प्रयोगशाला में जितना ऊँचा तापक्रम संभव है, उतने तक हवा में गरम करने पर इस ऑक्साइड में कोई परिवर्त्तन नहीं होता। १३००° के ऊपर यह फेरिक ऑक्साइड में परिणत हो जाता है।

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से फेरोसो-फेरिक ऑक्साइड फेरस क्लोराइड और फेरिक क्लोराइड देता है—

$$Fe_3O_4 + 8HCl = 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O$$

नाइट्रिक ऐसिड की इसके साथ प्रतिक्रिया नहीं होती।

फेरस ऐसिड, $HFeO_2$ या $FeO(OH)$—यह सोडियम फेराइट और पानी के योग से बनता है।

$$NaFeO_2 + H_2O = NaOH + HFeO_2$$

फेरिक ऑक्साइड और कास्टिक सोडा के मिश्रण से सोडियम फेराइट, $NaFeO_2$, बनता है—

$$Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O$$

फेरेट (Ferrate) और फेरिक ऐसिड (Ferric acid), H_2FeO_4—यदि १ भाग लोहे का चूरा और २ भाग शोरा मिला कर गलाया जाय, और फिर गले पदार्थ को ठंढा करके पानी में घोलें तो बैंजनी रंग का विलयन मिलता है। (स्टाल, Stahl १७०२)। सन् १८४१ में फ्रेमी (Fremy) ने यह दिखाया कि यह विलयन फेरिक ऐसिड का पोटैसियम लवण है।

यदि कास्टिक पोटाश के विद्युत् विच्छेदन से ढलवाँ लोहे का ऐनोड (धनद्वार) लिया जाय, तो भी ऐसा ही बैंजनी विलयन मिलता है।

$$2KOH + Fe + 3O = K_2FeO_4 + H_2O$$

कास्टिक पोटाश के विलयन में फेरिक हाइड्रौक्साइड आलम्बित किया जाय और फिर क्लोरीन गैस प्रवाहित करें, तो भी पोटैसियम फेरेट बनेगा—

$$2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Cl_2 = 2K_2FeO_4 + 6KCl + 8H_2O$$

पोटैसियम फेरेट के लाल विलयन में बेरियम क्लोराइड छोड़ने पर बेरियम फेरेट, $BaFeO_4H_2O$, का लाल अवक्षेप आता है, जो काफी स्थायी है—

$$BaCl_2 + K_2FeO_4 = BaFeO_4 + 2KCl$$

फेरस लवण

[Ferrous Salts]

फेरस ऑक्साइड अम्लों के योग से फेरस लवण देता है। यह लवण निर्जल अवस्था में सफेद और सजल होने पर हलके हरे होते हैं। इनमें एक विचित्र कषाय स्वाद होता है। यह थोड़ी सी मात्रा में विषैले नहीं है। सभी फेरस लवण अच्छे अपचायक होते हैं।

$$FeSO_4 \rightleftharpoons Fe^{++} + SO_4^{--}$$

आम्ल विलयनों में इनका उपचयन निम्न प्रकार होता है—

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

अर्थात्

$$2Fe^{++} + 2H^+ + O = 2Fe^{+++} + H_2O$$

यदि अम्ल न विद्यमान हो, तो भास्म लवण बनते हैं।

फेरस लवणों का उपचयन वायु के ऑक्सीजन, नाइट्रिक ऐसिड, हाइड्रोजन परौक्साइड, हैलोजन, परमैंगनेट, द्विक्रोमेट आदि के साथ होता है—

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO + 3O$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad [\times 3]$$

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$$

फेरस लवणों का पानी में विलयन धीरे धीरे उदविच्छेदित होकर पहले तो फेरस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देता है, जो शीघ्र ही उपचित होकर भूरा पड़ जाता है। यदि विलयन में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ दिया जाय तो यह स्थायी रहेगा—

$$2FeSO_4 + 4H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)_2 + 2H_2SO_4$$

$$2Fe(OH)_2 + O + H_2O = 2Fe(OH)_3$$

फेरस लवण स्वर्ण लवणों और रजत लवणों को अपचित करके सोना और चांदी देते हैं—

$$Au^{+++} + 3Fe^{++} = 3Fe^{+++} + Au\downarrow$$

$$Ag^+ + Fe^{++} = Ag\downarrow + Fe^{+++}$$

मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन फेरस विलयन की उपस्थिति में प्रकाश की विद्यमानता में मरक्यूरस क्लोराइड हो जाता है—

$$2Fe^{++} + 2Hg^{++} + 2Cl^- = 2Fe^{+++} + Hg_2Cl_2\downarrow$$

फेरस लवण नाइट्रिक ऑक्साइड के साथ काले या भूरे रंग के यौगिक (जैसे $FeSO_4 . NO$, $FeCl_2 . NO$ आदि) बनाते हैं। यह भूरा रंग संभवतः $[Fe. NO]^{++}$ आयन के कारण होता है।

फेरस लवण हाइड्रोजन सलफाइड के साथ फेरस सलफाइड का काला अवक्षेप देते हैं —

$$Fe^{++} + S^{--} = FeS\downarrow$$

पर, यह अवक्षेप हलके अम्लों में भी विलेय है। यह अवक्षेपण क्षारीय

विलयनों में ही पूर्णतः होता है। फेरस सलफाइड की विलेयता ५·८७ × १०⁻⁵ ग्राम प्रति लीटर (१७° पर) है।

फेरस लवण पोटैसियम फेरिसायनाइड के साथ टर्नबुल-नील (Turnbull's blue) रंग देते हैं—

$$3Fe^{++} + 2Fe(CN)_6^{---} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

फेरस कार्बोनेट, $FeCO_3$—प्रकृति में यह स्पैथिक लोह अयस्क के रूप में पाया जाता है। यदि वायु से रहित फेरस सलफेट विलयन में वायु से रहित सोडियम कार्बोनेट का विलयन मिलाया जाय तो यह श्वेत अवक्षेप के रूप में आता है—

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

हवा के प्रवाह से यह अवक्षेप धीरे धीरे हरा और अन्त में भूरा पड़ जाता है।

कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में यह अवक्षेप घुल कर विलेय अस्थायी **फेरस बाइकार्बोनेट, $Fe(HCO_3)_2$**, देता है। यह भी हवा में उपचित होकर लाल अवक्षेप फेरिक हाइड्रौक्साइड का देता है —

$$2Fe(HCO_3)_2 + O = Fe_2O_3 + 4CO_2 + H_2O$$

वनस्पतियों का लोहा अधिकतर विलेय बाइकार्बोनेट के रूप में ही प्राप्त होता है।

फेरस नाइट्रेट, $Fe(NO_3)_2 . 6H_2O$—फेरस सलफेट और लेड नाइट्रेट की तुल्य मात्राओं को हलके एलकोहल की उपस्थिति में साथ साथ पीसने पर फेरस नाइट्रेट बनता है—

$$FeSO_4 . 7H_2O + Pb(NO_3)_2 = Fe(NO_3)_2 . 6H_2O + PbSO_4 \downarrow + H_2O$$

प्रतिक्रिया में बना लेड सलफेट पानी में अविलेय है, इसे छान कर अलग किया जा सकता है। फेरस नाइट्रेट के विलयन को नीचे तापक्रम पर उड़ाने पर इसके हरे मणिभ प्राप्त होते हैं। ये पानी में बहुत विलेय हैं। ये अस्थायी भी हैं और शीघ्र विभक्त होकर भास्मिक फेरिक नाइट्रेट देते हैं।

फेरस सलफेट (Green vitriol), $FeSO_4 . 7H_2O$—यह सब से प्रसिद्ध फेरस लवण है। लोहे को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है—

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

प्रकृति में लोहमाक्षिक, FeS_2, के पानी और हवा की उपस्थिति में उपचयन से मैलेंटराइट (melanterite) या "कौपरस" (copperas) बनता है।

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

व्यापारिक मात्रा में भी लोह माक्षिक के ढेर को तर रख कर हवा में खुला रख छोड़ते हैं। इस प्रकार फेरस सलफेट के साथ साथ सलफ्यूरिक ऐसिड भी बनता है। इसमें लोहे का छीजन डालते हैं जिससे ऐसिड फेरस सलफेट में परिणत हो जाता है। जो गाढ़ा विलयन मिलता है, उसे उबाल कर छान लेते हैं, और इसका मणिभीकरण किया जाता है।

हाइड्रोजन सलफाइड बनाने के किप-उपकरण में भी फेरस सलफेट बनता है—

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S \uparrow$$

यदि शुद्ध फेरस सलफेट बनाना हो शुद्ध लोहे को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करना चाहिए। जितना घुल सके उतना लोहा ऐसिड में घोलना चाहिये। फिर विलयन को उबाल, और छान कर मणिभ बनने के लिये रख छोड़ना चाहिए। जो मणिभ बनें उन्हें छन्ना कागज के बीच में दबा कर सुखाना चाहिए। सुखाने का तापक्रम ३०° से ऊँचा न हो।

यदि फेरस सलफेट के संतृप्त विलयन को एलकोहल से अवक्षिप्त करें, तो फेरिक सलफेट से मुक्त शुद्ध फेरस सलफेट मिलेगा।

शुद्ध निर्जल फेरस सलफेट सफेद होता है, पर इसके साधारण मणिभ जिनमें मणिभीकरण के पानी के ७ अणु होते हैं, हरे रंग के होते हैं। ये मणिभ गरम किये जाने पर पहले तो पानी निकालते हैं, और फिर फेरिक सलफेट बनता है, और अन्त में फेरिक ऑक्साइड रह जाता है।

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 \uparrow + SO_3 \uparrow$$

यह गन्धक त्रिऑक्साइड मणिभों के पानी के साथ मिल कर सलफ्यूरिक ऐसिड देता है। पहले सलफ्यूरिक ऐसिड इसी विधि से तैयार किया जाता था, और इसी लिए इसे "कसीस का तेल" (ऑयल ऑव् विट्रियल) कहते थे—

$$2FeSO_4 . 7H_2O = Fe_2O_3 + SO_2 + H_2SO_4 + 13H_2O$$

फेरस सलफेट, $FeSO_4 . 7H_2O$ के मणिभ एकानताक्ष जाति के हैं; ये मेगनीशियम सलफेट, (एप्सम लवण) $MgSO_4 . 7H_2O$,

और सफेद कसीस, (यशद सलफेट) $ZnSO_4 . 7H_2O$ के समाकृतिक हैं।

यदि फेरस सलफेट के संतृप्त विलयन में सफेद कसीस का एक मणिभ छोड़ दिया जाय, तो सप्त हाइड्रेट, $FeSO_4 . 7H_2O$, के मणिभ मिलेंगे। पर इसी संतृप्त विलयन में तूतिया, $CuSO_4 . 5H_2O$, का मणिभ छोड़ा जाय, तो त्रयानताक्ष (triclinic) जाति के मणिभ पंचहाइड्रेट, $FeSO_4 . 5H_2O$, प्राप्त होंगे। फेरस सलफेट के विलयन में एलकोहल छोड़ने पर एक-हाइड्रेट मणिभ, $FeSO_4 . H_2O$, मिलते हैं। इनके अतिरिक्त ६,३,२ जलाणु वाले मणिभ भी मिलते हैं।

फेरस सलफेट क्षार तत्वों के सलफेटों के साथ, और अमोनियम सलफेट के साथ $R_2SO_4 . FeSO_4 . 6H_2O$ रूप के द्विगुण लवण (double salt) देता है। इनमें से फेरस अमोनियम सलफेट, $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, जिसे मोर लवण (Mohr's salt) भी कहते हैं बहुत प्रसिद्ध है। यह फेरस सलफेट की अपेक्षा अधिक निश्चित संगठन का होता है, और हवा में स्थायी भी है। फेरस सलफेट और अमोनियम सलफेट की तुल्य मात्रायें अलग अलग गरम पानी में घोलते हैं। इन्हें छान कर परस्पर मिला देते हैं। अब विलयन के ठंढे होने पर दोनों के संयुक्त मणिभ पृथक् होते हैं। ये एकानताक्ष (monoclinic) मणिभ नील-हरे रंग के होते हैं। विलयन को यदि एलकोहल से अवक्षिप्त किया जाय तो लगभग श्वेत रंग के चूर्ण रूप में यह द्विगुण लवण प्राप्त होता है।

फेरस अमोनियम सलफेट १५०° पर १०० ग्राम पानी में २० ग्राम विलेय है। परमैंगनेट या द्विक्रोमेट विलयनों के अनुमापन में इसके विलयन का उपयोग किया जाता है।

फेरस क्लोराइड, $FeCl_2$ —यदि लोहे को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय, और विलयन का मणिभीकरण करें तो नील-हरित रंग के फेरस क्लोराइड के मणिभ, $FeCl_2 . 4H_2O$, प्राप्त होते हैं—

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

अमोनियम चतुः क्लोरोफेराइट को हवा के अभाव में तपाने पर भी यह बनता है—

$$(NH_4)_2FeCl_4 \rightarrow 2NH_4Cl + FeCl_2$$

[यह चतुः क्लोरोफेराइट अमोनियम क्लोराइड और फेरस क्लोराइड के मिश्रण के मणिभीकरण से (हवा के अभाव में) मिलता है।]

लोहे को हाइड्रोजन क्लोराइड के प्रवाह में तपाने पर भी फेरस क्लोराइड सफेद रंग का बनता है—

$$Fe + 2HCl \uparrow = FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

यह निर्जल क्लोराइड रक्त-ताप पर वाष्पशील है। वाष्प घनत्व के आधार पर इस के भीतर निम्न साम्य का अनुमान होता है—

$$Fe_2Cl_4 \rightleftharpoons 2FeCl_2$$

फेरस क्लोराइड को हवा में तपाया जाय, तो इसका कुछ अंश फेरिक क्लोराइड बन कर उड़ जाता है, और कुछ फेरिक ऑक्साइड के रूप में बच रहता है—

$$12FeCl_2 + 3O_2 = 2Fe_2O_3 + 8FeCl_3$$

पानी की भाप के प्रवाह में गरम करने पर हाइड्रोजन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनते हैं—

$$3FeCl_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6HCl \uparrow + H_2 \uparrow$$

फेरस क्लोराइड १५° पर १०० ग्राम निर्जल पानी में ६७ ग्राम विलेय है। यह अनेक संकीर्ण यौगिक भी बनाता है, जैसे अमोनिया के साथ $FeCl_2 . 6NH_3$, और $FeCl_2 . 2NH_3$. और नाइट्रिक ऑक्साइड के साथ $FeCl_2 . NO$ (अस्थायी है)। नाइट्रोजन परौक्साइड के साथ $4FeCl_2 . NO_2$ देता है जो स्थायी है। इसके द्विगुण लवण, फेरस अमोनियम क्लोराइड, $FeCl_2 . 2NH_4Cl$, का जिसे अमोनियम चतुः क्लोरोफेराइट $(NH_4)_2FeCl_4$, भी कहते हैं, पीछे उल्लेख किया जा चुका है।

लोहे के चुम्बकीय ऑक्साइड, Fe_3O_4, को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर विलयन को सलफ्यूरिक ऐसिड पर सुखाने पर पीले जल-ग्राही मणिभ फेरोसो फेरिक क्लोराइड, Fe_3Cl_8, के मिलते हैं।

फेरस ब्रोमाइड, $FeBr_2$ —यह लोहे और ब्रोमीन के योग से बनता है। इसका हाइड्रेट, $FeBr_2 . 6H_2O$, भी बनता है।

फेरस आयोडाइड, FeI_2 —यह भी लोहे और आयोडीन के योग से बनता है। लोहे के चूरे में पानी की उपस्थिति में आयोडीन मिलाने पर इसका हाइड्रेट, $FeI_2 . 6H_2O$, भी बनता है।

यदि आयोडीन आधिक्य में हो तो फेरोसो फेरिक आयोडाइड, FeI_2. $2FeI_3$ या $Fe_3 I_8$., भी बनता है, जो कास्टिक सोडा के योग से फेरोसो-फेरिक हाइड्रौक्साइड का काला अवक्षेप देता है—

$$Fe_3I_8 + 8NaOH = Fe_3 (OH)_8 + 8NaI$$

फेरस सलफाइड, FeS—लोहे को गन्धक के साथ गरम करके, अथवा फेरस लवण के अमोनियक विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह बनता है। यह काला लवण अविलेय पदार्थ है। हवा में गरम करने पर यह पहले फेरस सलफेट और अन्त में फेरिक ऑक्साइड देता है—

$$FeS + 2O_2 = FeSO_4$$

$$2FeSO_4 = Fe_2 O_3 + SO_2 + SO_3$$

यह ऐसिडों के योग से हाइड्रोजन सलफाइड गैस देता है—

$$FeS + H_2 SO_4 = FeSO_4 + H_2 S \uparrow$$

शुद्धावस्था में फेरस सलफाइड पीला, मणिभीय, धातु की सी आभा वाला पदार्थ है जो ११७०° पर पिघलता है।

पीले अमोनियम सलफाइड के आधिक्य में फेरस सलफाइड का अवक्षेप थोड़ा सा घुल जाता है। प्रतिक्रिया में अमोनियम फेरिसलफाइड बनता है—

$$(NH_4)_2 S + S + 2FeS = 2 \; NH_4 . FeS_2$$

फेरिक लवण

[Ferric Salts]

फेरिक लवणों में लोहे की संयोज्यता ३ है। ये लवण पानी में घुल कर निम्न प्रकार आयनित होते हैं—

$$FeCl_3 \rightleftharpoons Fe^{+++} + 3Cl^-$$

ये फेरिक लवण अधिकतर पीले, और कभी कभी नीरंग या सफेद भी होते हैं। विलयन में ये पीले रंग के होते हैं। ये लवण फेरस लवणों की अपेक्षा और सरलता से उदविच्छेदित हो जाते हैं। इसका कारण यह है कि फेरस हाइड्रौक्साइड की अपेक्षा फेरिक हाइड्रौक्साइड अधिक निर्बल भस्म है।

फेरिक लवण अच्छे उपचायक हैं। ये नवजात हाइड्रोजन, गन्धक द्विऑक्साइड, जस्ता और अन्य विद्युत् धनात्मक धातुओं द्वारा एवं थायो-

सलफेट, स्टैनस क्लोराइड, आयोडाइड आदि के साथ शीघ्र ही अपचित हो जाते हैं—

$$Fe^{+++} + H \rightarrow Fe^{++} + H^{+}$$

कुछ प्रतिक्रियायें नीचे दी जाती हैं—

$$2KI + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$$

$$\left.\begin{array}{l} Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2FeSO_4 + ZnSO_4 \\ 2Fe^{+++} + Zn = 2Fe^{++} + Zn^{++} \end{array}\right\}$$

$$2FeCl_3 + 2Na_2S_2O_3 = 2FeCl_2 + 2NaCl + Na_2S_4O_6$$

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

कार्बनिक अम्लों के फेरिक लवण प्रकाश की विद्यमानता में अपचित हो जाते हैं, जैसे फेरिक ऑक्ज़ेलेट—

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2FeC_2O_4 + 2CO_2$$

नीली छपाई में यह प्रतिक्रिया काम आती है। कागज़ के ऊपर पहले फेरिक ऑक्ज़ेलेट लगाते हैं। इसे नेगेटिव के नीचे धूप दिखाते हैं। जहाँ जहाँ रोशनी पड़ती है वहाँ वहाँ ऑक्ज़ेलेट बन जाता है। अब यदि कागज़ को पोटैसियम फेरिसाइनाइड के विलयन से भिगोया जाय, तो जहाँ जहाँ फेरस लवण बन गया है, वहीं नीला टर्नबुल नील (Turnbull's blue) अवक्षिप्त हो जाता है। शेष स्थल सफेद बना रहता है।

फेरिक लवण अमोनिया के योग से फेरिक हाइड्रौक्साइड का भूरा अवक्षेप देते हैं—

$$Fe^{+++} + 3OH^{-} = Fe(OH)_3 \downarrow$$

सभी फेरिक लवण पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयन के योग से नीला प्रशन ब्ल्यू (Prussian Blue) का रंग देते हैं—

$$4Fe^{+++} + 3Fe(CN)_6^{----} = \underset{\text{फेरिक फेरोसायनाइड}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} \downarrow$$

अथवा

$$FeCl_3 + K_4Fe(CN)_6 = \underset{\text{फेरिक पोटैसियम फेरोसायनाइड}}{Fe'''.K[Fe(CN)_6]} \downarrow + 3KCl.$$

सभी फेरिक लवणों के विलयन पोटैसियम थायोसायोनेट, KCNS, के साथ गहरा खूनी रंग देते हैं—

$$Fe^{+++} + 3CNS^{-} = Fe(CNS)_3 \downarrow$$

खूनी लाल

$$\rightleftharpoons Fe^{+++} + 3(CNS)^{-}$$

पीला नीरंग

फेरिक क्लोराइड, $FeCl_3$—फेरिक लवणों में यह सबसे अधिक प्रसिद्ध है। तप्त लोहे पर क्लोरीन गैस प्रवाहित करके निर्जल फेरिक क्लोराइड बनता है। लोहे के तारों का एक बंडल चौड़ी नली में रख कर गरम करो और एक सिरे से निर्जल क्लोरीन गैस (जो सलफ्यूरिक ऐसिड की सहायता से शुष्क कर ली गयी हो) धीरे धीरे प्रवाहित करो। लोहे के तप्त तार इस गैस में जलेंगे। वाष्पशील फेरिक क्लोराइड की वाष्पें नली के दूसरे सिरे से निकलेंगी जिन्हें ठंढा करके संग्रह किया जा सकता है। इस फेरिक क्लोराइड की पपड़ियों का रंग लाल-भूरा होता है।

फेरिक क्लोराइड की वाष्पों का ४४४° पर घनत्व Fe_2Cl_6 सूत्र की पुष्टि करता है। और ऊँचे तापक्रमों पर घनत्व कम हो जाता है। ७५०° पर यह घनत्व $FeCl_3$ अणु की पुष्टि करता है। अतः इसके सूत्र में निम्न साम्य है—

$$Fe_2Cl_6 \rightleftharpoons 2FeCl_3$$

और अधिक गरम करने पर यह फेरस क्लोराइड और क्लोरीन में विभाजित हो जाता है।

फेरिक क्लोराइड पानी में बहुत घुलता है—१०० ग्राम पानी में २०° पर ९२ ग्राम और १००° पर ५३६ से अधिक ही। भिन्न भिन्न तापक्रमों पर इसकी विलेयता का वक्र खींचा जाय, तो यह कई हाइड्रेटों को सूचित करता है जैसे ३७° पर $Fe_2Cl_6.12H_2O$; ३२·५° पर $Fe_2Cl_6.7H_2O$; ५६° पर $Fe_2Cl_6.5H_2O$ और ७३·५° पर $Fe_2Cl_6.2H_2O$.

फेरिक क्लोराइड ईथर और एलकोहल में भी विलेय है। इन विलयनों में इसका सूत्र Fe_2Cl_6 का समर्थन करता है। यदि इसके एलकोहलीय विलयन को धूप में रक्खा जाय तो फेरस क्लोराइड $FeCl_2, 2H_2O$, के हरे मणिभ प्राप्त होंगे।

फेरिक क्लोराइड का विलयन बहते हुए खून को रोक देता है। यह खून का स्कंधन (coagulation) कर देता है।

चित्र—१३५ फेरिक क्लोराइड और पानी का साम्य (विभिन्न हाइड्रेट)

फेरिक क्लोराइड दूसरे क्लोराइडों के साथ द्विगुण लवण भी देता है जैसे $FeCl_3 . 2KCl. H_2 O$; $FeCl_3 . 2NH_4 Cl. H_2 O$; $FeCl_3 . MgCl_2 . H_2 O$.

अमोनियम क्लोराइड को निर्जल फेरिक क्लोराइड के साथ तपाने पर अमोनियम चतुःक्लोरोफेरेट, $NH_4 FeCl_4$, बनता है। इसका क्वथनांक निश्चित रूप से ३८६° है।

फेरिक फ्लोराइड, FeF_3—यह श्वेत अविलेय पदार्थ है। यह द्विगुण लवण जैसे $Na_3 FeF_6$ भी देता है। यह लोहे को फ्लोरीन गैस में तपाने पर बनता है।

फेरिक ब्रोमाइड, $FeBr_3$—यह लोहे को ब्रोमीन गैस में तपाने पर बनता है।

फेरिक आयोडाइड ज्ञात नहीं है।

फेरिक नाइट्रेट, $Fe (NO_3)_2$—लोहे को साधारणतः सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत करने पर बनता है। प्रतिक्रिया में विलयन का रंग तो गहरा भूरा होता है। परन्तु इससे नीरंग मणिभ $Fe (NO_3)_3 . 6H_2 O$ (अथवा ६ H_2O) पृथक् होते हैं। १० ग्राम लोहे को १०० ग्राम नाइट्रिक

ऐसिड (घनत्व १·३) में घोलना चाहिये और फिर १०० ग्राम नाइट्रिक ऐसिड (१·४ घनत्व का) और डाल कर मणिभ जमाने चाहिये। इसका उपयोग कपड़े की रँगाई में होता है।

फेरिक सलफेट, $Fe_2(SO_4)_3$ —फेरस सलफेट के विलयन को सलफ्यूरिक और नाइट्रिक ऐसिडों के साथ गरम करने पर फेरिक सलफेट बनता है—

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$$

पहले तो नाइट्रिक ऑक्साइड और फेरस सलफेट के योग से काला विलयन, $FeSO_4 . NO$, का मिलता है। २५ ग्राम फेरस सलफेट को २५ c.c. हलके सलफ्यूरिक ऐसिड (१५ प्रतिशत) में घोलो, विलयन को उबालो और फिर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड एक एक c.c. करके तब तक धीरे धीरे डालते जाओ जब तक सब फेरस लवण फेरिक न बन जाय (अर्थात् जब तक पोटैसियम फेरिसायनाइड के साथ नीला रंग आता जाय)। अब विलयन को सुखा कर आधा कर लो। इस अवस्था में यह विलयन ठंढा होने पर सफेद ठोस पदार्थ के रूप में जम जायगा।

निर्जल फेरिक सलफेट और इसके हाइड्रेट, $Fe_2(SO_4)_3 . 9H_2O$, दोनों ही सफेद पदार्थ हैं। कुछ कुछ पीलापन भी इनमें रहता है। ये पानी में धीरे धीरे करके घुलते हैं, पर घुल बहुत जाते हैं। इसका विलयन उद-विच्छेदित होने पर भूरा भास्म सलफेट देता है।

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + H_2SO_4$$

फेरिक सलफेट गरम किये जाने पर फेरिक ऑक्साइड और गन्धक त्रिऑक्साइड देता है—

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

पोटैसियम सलफेट और अमोनियम सलफेट के साथ फेरिक सफेलट लोह फिटकरियाँ बनाता है।

पोटैसियम लोह फिटकरी—$K_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O$

अमोनियम लोह फिटकरी—$(NH_4)_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O$

अमोनियम लोह फिटकरी जिसे फेरिक-फिटकरी भी कहते हैं शुद्ध अवस्था में कुछ बैंजनी रंग की होती है पर साधारणतः फेरिक ऑक्साइड के कारण कुछ पीली भी दिखायी देती है। यह पानी में अच्छी तरह विलेय है और शीघ्र उदविच्छेदित नहीं होती।

पोटैसियम फेरिक फिटकरी भी हल्के बैंजनी रंग की होती है। यह इतना शीघ्र मणिभ नहीं देती जितना कि अमोनियम फिटकरी। इसके मणिभ अष्ट-फलकीय होते हैं। क्योंकि ये मणिभ शुद्धावस्था में प्राप्त हो सकते हैं, पोटैसियम फिटकरी का उपयोग चाँदी के लवणों के अनुमापन में सूचक के रूप में किया जाता है।

फेरिक थायोसायनेट, Fe $(CNS)_3$—किसी भी फेरिक लवण के विलयन में पोटैसियम या अमोनियम थायोसायनेट का विलयन डालने पर फेरिक थायोसायनेट बनता है—

$$3NH_4CNS + FeCl_3 \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है, अर्थात् यदि लाल विलयन में अमोनियम क्लोराइड का चूर्ण बहुत सा डाल दिया जाय, तो विलयन का लाल रंग फिर फेरिक क्लोराइड बनने के कारण पीला पड़ जायगा।

फेरिक थायोसायनेट के खूनी लाल विलयन में यदि ईथर डाला जाय तो लाल रंग ईथर में घुल जायगा, और पानी का रंग-नीरंग पड़ जायगा। फेरिक थायोसायनेट के लाल मणिभ घनाकृति के होते हैं।

फेरिक आयन (Fe^{+++}) का रंग तो पीला है, और थायोसायनेट आयॅन (CNS^-) नीरंग है, अतः फेरिक थायोसायनेट का लाल रंग अनायनित फेरिक थायोसायनेट अणु के कारण ही होगा—

$$\underset{\text{लाल}}{Fe(CNS)_3} \rightleftharpoons \underset{\text{पीला}}{Fe^{+++}} + \underset{\text{नीरंग}}{3CNS^-}$$

फेरिक थायोसायनेट के विलयन को पानी डाल कर हलका किया जाय तो लाल रंग लुप्त होने लगता है, निर्बल कार्बनिक ऐसिडों के योग से भी रंग लुप्त हो जाता है। यह सब इसीलिये है कि पानी के योग से हलका करने पर आयनीकरण बढ़ जाता है। अनायनित लाल फेरिक थायोसायनेट कम रह जाता है। ऐसिड् की हाइड्रोजन आयन थायोसायनेट आयन से संयुक्त होकर अनायनित थायोसायनिक ऐसिड, HCNS, देती है, जिससे फेरिक थायोसायनेट का फिर आयनीकरण साम्य स्थापित रखने के लिये होना पड़ता है।

फेरिक थायोसायनेट के विलयन में मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन छोड़ें तो भी लाल रंग उड़ जाता है, क्योंकि प्रतिक्रिया में मरक्यूरिक थायो-सायनेट बनता है जो बहुत ही कम आयनीकृत होता है—

$$2Fe(CNS)_3 + 3HgCl_2 = 2FeCl_3 + 3Hg(CNS)_2$$

फेरिक फॉसफेट, $FePO_4 . 2H_2O$—फेरिक लवण में सोडियम फॉसफेट का विलयन छोड़ने पर फेरिक फॉसफेट का श्वेत अवक्षेप आता है जो ऐसीटिक ऐसिड में विलेय नहीं है—

$$FeCl_3 + Na_3PO_4 = FePO_4 + 3NaCl$$

गुणात्मक विश्लेषण में फॉसफेट अलग करने में इस प्रतिक्रिया का उपयोग होता है।

फेरिक फॉसफेट और भी कई रूप के होते हैं।

फेरिक सलफाइड, Fe_2S_3 —लोहे को गन्धक के साथ धीरे-धीरे गरम करने पर या फेरिक ऑक्साइड को हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह में १००° पर गरम करने पर यह बनता है। यह पीला पदार्थ है जिसमें धातु की सी आभा होती है।

फेरिक लवणों के विलयन में अमोनिया का आधिक्य मिलाने और अमोनियम सलफाइड डालने पर फेरिक सलफाइड का काला अवक्षेप आता है। यदि फेरिक लवण आधिक्य में हो, तो फेरस सलफाइड और गन्धक का मिश्रण ($2FeS + S$) प्राप्त होता है।

लोहे को कार्बन द्विसलफाइड की वाष्पों में गरम करने पर संभवतः चतुः फेरिक त्रिसलफाइड, Fe_4S_3, बनता है।

लोह द्विसलफाइड, FeS_2 —यह प्रकृति में लोहमाक्षिक (iron-pyrites) और मेरकेसाइट (marcasite) के रूप में पाया जाता है। लोह माक्षिक (घनत्व ५·११) हवा में स्थायी है, पर मेरकेसाइट (घनत्व ४·६८–४·८५) नम हवा में उपचित होकर फेरस सलफेट देता है। माक्षिक के ६६ विभिन्न रूप प्रकृति में पाये जाते हैं। मेरकेसाइट के रॉम्भिक मणिभ होते हैं। माक्षिक हलके अम्लों में अविलेय है पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड या अम्लराज में घुल कर गन्धक देता है।

लोह कार्बोनिल (iron carbonyl)—लोहे के कार्बन एकौक्साइड के साथ कई उल्लेखनीय यौगिक बनते हैं जिन्हें कार्बोनिल कहते हैं—

लोह पंच कार्बोनिल	..	$Fe(CO)_5$
द्विलोह नव कार्बोनिल	...	$Fe_2(CO)_9$
त्रिलोह द्वादश कार्बोनिल	...	$Fe_3(CO)_{12}$

यदि फेरस ऑक्ज़ेलेट को नाइट्रोजन में गरम करके लोहे का महीन चूर्ण तैयार किया जाय और फिर इसे १२०° तक कार्बन एकौक्साइड के प्रवाह में गरम करें, तो लोह पंच-कार्बोनिल, $Fe(CO)_5$, प्राप्त होता है। यह हलके पीले रंग का गाढ़ा द्रव है जिसका क्वथनांक १०२·५° और द्रवणांक—२०° है।

यदि पंच-कार्बोनिल की वाष्पों को १८०° तक एक नली में गरम किया जाय, तो नली की दीवारों पर लोह धातु का दर्पण बन जायगा। पंच कार्बोनिल बैंज़ीन में विलेय है। इस द्रव में इसके विलयन का द्रवणांक निकालने पर पंच-कार्बोनिल का सूत्र $Fe(CO)_5$ स्थिर होता है।

ऐसिडों के योग से पंच कार्बोनिल में निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$H_2SO_4 + Fe(CO)_5 = FeSO_4 + H_2 + 5CO$$

पंच कार्बोनिल प्रकाश में रक्खे जाने पर द्विलोह नव-कार्बोनिल $Fe_2(CO)_9$, देता है—

$$2Fe(CO)_5 \rightleftharpoons Fe_2(CO)_9 + CO$$

यह प्रतिक्रिया अंधेरे में फिर उलट जाती है, और पंच कार्बोनिल फिर बन जाता है। यह द्विलोह नव कार्बोनिल नारंगी रंग के मणिभ देता है। गरम करने पर यह विभक्त हो जाता है—

$$Fe_2(CO)_9 = Fe(CO)_5 + Fe + 4CO$$

द्विलोह नव-कार्बोनिल टोल्वीन में विलेय है। यदि इस विलयन को ५०° तक गरम किया जाय, तो रंग चटक हरा हो जाता है। जिसमें से हरे रंग के मणिभ प्राप्त होते हैं। ये मणिभ लोह चतुः-कार्बोनिल, $Fe(CO)_4$, के गुणित अणु हैं, अर्थात् $[Fe(CO)_4]_4$। बहुधा ये $[Fe(CO)_4]_3$ अथवा $Fe_3(CO)_{12}$ होते हैं अर्थात् त्रिलोह द्वादश-कार्बोनिल।

लोहे के संकीर्ण यौगिक

पोटैसियम फेरोसायनाइड, $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$—लोहे के साधारण सायनाइड नहीं पाये जाते। यदि फेरिक क्लोराइड के विलयन में पोटैसियम सायनाइड का विलयन डाला जाय, तो हाइड्रोसायनिक ऐसिड निकलता है, और फेरिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है—

$$FeCl_3 + 3KCN + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCN + 3KCl$$

पर लोहे के संकीर्ण सायनाइड ज्ञात हैं।

(१) यदि नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक पदार्थ, जैसे सींग या चमड़े की कतरन, पोटैसियम कार्बोनेट और लोहे के चूरे के साथ गलाये जायं और गले हुए द्रव्य को पानी में घोला जाय, तो पीला विलयन मिलता है। छान कर यदि इसका मणिभीकरण करें, तो सुन्दर पीले मणिभ मिलेंगे जो पोटैसियम फेरोसायनाइड या पोटाश के पीले प्रशेट (yellow prussiate of potash) के हैं। बर्ज़ीलियस के मतानुसार ये मणिभ $4KCN. Fe(CN)_2$ के हैं, पर अब यह स्पष्ट हो गया है कि ये मणिभ एक संकीर्ण ऐसिड, फेरोसायनिक ऐसिड, के पोटैसियम लवण, $K_4Fe(CN)_6$, हैं।

(२) यदि पोटैसियम सायनाइड के विलयन में फेरस सलफेट का विलयन इतना छोड़ा जाय, कि थोड़ा सा स्थायी अवक्षेप बचा रहे और विलयन को फिर छान कर सुखावें, तो पोटैसियम फेरोसायनाइड प्राप्त होगा—

$$6KCN + FeSO_4 = K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4$$

(३) कोल गैस में हाइड्रोसायनिक ऐसिड होता है, और हाइड्रोजन सलफाइड भी। इसे शुद्ध करने के लिये हाइड्रेटित फेरिक ऑक्साइड के ऊपर प्रवाहित करते हैं। दोनों गैसें इसमें शोषित होकर लोह-सलफाइड, FeS और FeS_2, और प्राशन नील (अथवा फेरोसायनाइड) बनाती हैं। लोहे का यह पदार्थ जो सलफाइड और सायनाइड का मिश्रण होता है, स्पेंटौक्साइड (spentoxide) या "भुक्तौक्साइड" कहलाता है (अर्थात् वह लोह ऑक्साइड जो कोल गैस के शोधन करने में खर्च या भुक्त हो चुका)।

इस "भुक्तौक्साइड" से व्यापारिक मात्रा में पोटैसियम फेरोसायनाइड बनाते हैं। इसमें लोह सायनाइड तो होता ही है। इसे चूने के गरम विलयन से प्रतिकृत करते हैं। ऐसा करने पर कैलसियम फेरोसायनाइड बनता है—

$$3Fe(CN)_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca_2Fe(CN)_6 + 2Fe(OH)_2$$

पोटैसियम क्लोराइड छोड़ने पर कैलसियम फेरोसायनाइड अविलेय पोटैसियम कैलसियम फेरोसायनाइड में परिणत हो जाता है—

$$Ca_2Fe(CN)_6 + 2KCl = CaCl_2 + CaK_2Fe(CN)_6$$

अब इसे छान कर पोटैसियम कार्बोनेट के साथ प्रतिकृत करते हैं। ऐसा करने पर विलेय पोटैसियम फेरोसायनाइड बन जाता है—

$$CaK_2Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + K_4Fe(CN)_6$$

छान कर विलयन में से इसका मणिभीकरण कर लेते हैं।

(४) यदि हवा के अभाव में पोटैसियम थायोसायनेट को शुष्क लोहे के साथ तपाया जाय, तो फेरस सलफाइड और पोटैसियम सायनाइड का मिश्रण बनेगा—

$$Fe + KCNS = KCN + FeS$$

अब यदि मिश्रण को पानी के साथ उबालें, तो पोटैसियम फेरो-सायनाइड बनेगा—

$$6KCN + FeS = K_4Fe(CN)_6 + K_2S$$

इस प्रतिक्रिया का भी व्यापार में उपयोग होता है क्योंकि कोल गैस के शोधन में थायोसायनेट भी बनते हैं।

पोटैसियम फेरोसायनाइड के मणिभ पीले चतुष्कोणीय होते हैं। गरम किये जाने पर ये सफेद निर्जल लवण देते हैं। पोटैसियम फेरोसायनाइड विषैला नहीं है। पर यदि इसका विलयन हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ उबालें, तो हाइड्रोसायनिक ऐसिड देगा—

$$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 6KCN$$
$$K_4Fe(CN)_6 + FeSO_4 = K_2Fe''.Fe(CN)_6 + K_2SO_4$$

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + K_2Fe''Fe(CN)_6 + 6KCN$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर पोटैसियम फेरोसाय-नाइड के मणिभ कार्बन एकौक्साइड देते हैं—

$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2O + 6H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$$

मणिभों का पानी इस प्रतिक्रिया में योग देता है।

अन्य फेरोसायनाइड—पोटैसियम फेरोसायनाइड और कैलसियम फेरोसायनाइड का उल्लेख तो ऊपर किया जा चुका है। प्रशन-नील को चूने के दूध के साथ उबालने पर कैलसियम फेरोसायनाइड बनता है।

पोटैसियम फेरोसायनाइड ताम्र सलफेट के विलयन के साथ लाल-भूरे रंग का ताम्र फेरोसायनाइड, $Cu_2 Fe (CN)_6$, देता है—

$$K_4 Fe (CN)_6 + 2CuSO_4 = Cu_2 Fe (CN)_6 + 2K_2 SO_4$$

इसी प्रकार रजत नाइट्रेट के साथ रजत फेरोसायनाइड, $Ag_4Fe(CN)_6$, का सफेद अवक्षेप आता है। इसी प्रकार के लवण बेरियम, यशद, मेगनीशियम आदि के साथ बनते हैं।

प्रशान-नील (Prussian blue), $KFe'''. Fe (CN)_6$—यदि फेरिक लवणों के विलयन में पोटैसियम फेरोसायनाइड छोड़ा जाय तो जो नीला विलयन या अवक्षेप आता है, वह प्रशान-नील कहलाता है। यह पोटैसियम-फेरि-फेरो-सौयनाइड है—

$$K_4 Fe (CN)_6 + FeCl_3 = KFe''. Fe (CN)_6 \downarrow + 3KCl$$

यह प्रशान-नील कई प्रकार का होता है।

(१) यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड आधिक्य में लिया जाय और फेरिक क्लोराइड कम, तो जो प्रशान-नील बनता है, वह पानी में और ऑक्ज़ेलिक ऐसिड में विलेय है। इसे ऐलफा-विलेय प्रशान-नील कहते हैं।

(२) फेरस सलफेट के विलयन को यदि ठंढे शिथिल पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयन में छोड़ें तो पोटैसियम फेरस फेरोसायनाइड, $K_2Fe''. Fe (CN)_6$ का सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$K_4 Fe(CN)_6 + Fe''SO_4 = K_2 Fe'' Fe(CN)_6 \downarrow + K_2SO_4$$

यह हवा में शीघ्र उपचित होकर एक नीला पदार्थ देता है जो पानी में विलेय है, पर ऑक्ज़ेलिक ऐसिड में अविलेय है। इसे बीटा-विलेय प्रशान-नील कहते हैं। यह संभवतः पोटैसियम फेरि-फेरोसायनाइड है— $[K. Fe''']. Fe'' (CN)_6$.

(३) यदि फेरिक क्लोराइड आधिक्य में लिया जाय, और पोटैसियम फेरो-सायनाइड कम, तो अविलेय प्रशान-नील मिलता है। यह संभवतः फेरिक फेरो सायनाइड, $Fe_4''' [Fe (CN)_6]_3$ है। साधारणतः बाज़ार में जो मिलता है, वह प्रशान-नील यही है।

(४) पोटैसियम फेरिक फेरोसायनाइड के आम्ल विलयन में फेरस सलफेट डालने पर सफ़ेद अवक्षेप आता है। इसे हवा में खुला रख छोड़ने

पर जो नीला पदार्थ मिलता है, वह **गामा-विलेय प्रशन-नील** है। इस पर ऐसिड क्षार और फेरिक क्लोराइड का शीघ्र असर नहीं पड़ता।

फेरोसायनिक ऐसिड, $H_4Fe(CN)_6$—पोटैसियम फेरोसायनाइड के ठंडे संतृप्त विलयन में यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालें, तो सफेद अवक्षेप आता है जो फेरोसायनिक ऐसिड का है। इसे हवा के अभाव में सुखाना चाहिये, नहीं तो उपचित होकर यह फेरिक फेरोसायनाइड बन जायगा।

$$K_4Fe(CN)_6 + 4HCl = H_4Fe(CN)_6 \downarrow + 4KCl$$

$$7H_4Fe(CN)_6 + O_3 = 24HCN + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 2H_2O$$

पोटैसियम फेरिसायनाइड, $K_3Fe(CN)_6$—यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयन में क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय, तो फेरोसायनाइड आयन का उपचयन होकर फेरिसायनाइड आयन बन जाती है—

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl$$

अथवा

$$2Fe(CN)_6^{----} + Cl_2 = 2Fe(CN)_6^{---} + 2Cl^-$$

विलयन के कई बार आंशिक स्रवण करने पर पोटैसियम फेरिसायनाइड के मणिभ प्राप्त हो जायँगे। ये गहरे लाल रंग के एकानताक्ष होते हैं। इन्हें **पोटाश का लाल प्रशेट** (prussiate) भी कहते है।

पोटैसियम फेरिसायनाइड, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम परमैंगेनेट के योग से भी पोटैसियम फेरिसायनाइड बना सकते हैं।

$$KMnO_4 + 8HCl + 5K_4Fe(CN)_6 = 6KCl + MnCl_2 + 5K_3Fe(CN)_6 + 4H_2O$$

पोटैसियम फेरिसायनाइड प्रबल उपचायक है। इसकी कुछ प्रतिक्रियायें नीचे दी जाती हैं—

(क) **क्षारीय माध्यम में**—इसका सामान्य समीकरण निम्न प्रकार है—

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O$$

(१) यह क्रोमिक ऑक्साइड को क्रोमेट में परिणत कर देता है—

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O \quad [\times 3]$$

$$Cr_2O_3 + 4KOH + 3O = 2K_2CrO_4 + 2H_2O$$

$$6K_3Fe(CN)_6 + 10KOH + Cr_2O_3 = 6K_4Fe(CN)_6 + 2K_2CrO_4 + 5H_2O$$

(२) इसी प्रकार यह लिथार्ज, PbO, को सीस परौक्साइड में परिणत करता है—

$$PbO + 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + PbO_2$$

इसी प्रकार मैंगनस ऑक्साइड को यह मैंगनीज़ द्विऑक्साइड में परिणत करता है।

(३) यह हाइड्रोजन परौक्साइड द्वारा अपचित हो जाता है—

$$2K_3Fe(CN)_6 + H_2O_2 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O_2$$

(ख) आम्ल माध्यम में—(१) यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से क्लोरीन गैस देता है—

$$K_3Fe(CN)_6 + 3HCl = H_3Fe(CN)_6 + KCl \qquad [\times 2]$$
$$2H_3Fe(CN)_6 + 2HCl = 2H_4Fe(CN)_6 + Cl_2$$

$$2K_3Fe(CN)_6 + 8HCl = 6KCl + 2H_4Fe(CN)_6 + Cl_2$$

(४) यह हाइड्रोजन सल्फाइड को उपचित करके गन्धक देता है।

$$3H_2S + 6K_3Fe(CN)_6 = 4K_4Fe(CN)_6 + [K_2Fe''].Fe''(CN)_6 + 6HCN + 3S$$

टर्नबुल-नील (Turnbull's Blue)—पोटैसियम फेरिसायनाइड के विलयन में फेरस सलफेट का आधिक्य डालने पर नीला अवक्षेप आता है जिसे टर्नबुल-नील कहते हैं। पहले लोगों की यह धारणा थी कि यह फेरस फेरिसायनाइड, $Fe''_3[Fe'''(CN)_6]_2$ है। अविलेय प्रशन-नील इसकी तुलना में भिन्न है—$Fe_4'''[Fe''(CN)_6]_3$ पर अब यह विचार अधिक पुष्ट प्रतीत होता है कि प्रशन-नील और टर्नबुल नील एक ही पदार्थ है। दोनों एक दूसरे में परिवर्तित हो जाते हैं। साधारणतः टर्नबुल-नील बनने की प्रतिक्रिया निम्न प्रकार की है—

$$K_3[Fe'''(CN)_6] + Fe''SO_4 = \underset{\text{टर्नबुल-नील}}{[KFe''][Fe'''(CN)_6]} + K_2SO_4$$

$$\underset{\text{प्रशन-नील}}{[KFe'''][Fe''(CN)_6]} \rightleftharpoons \underset{\text{टर्नबुल-नील}}{[KFe''][Fe'''(CN)_6]}$$

वस्तुतः परिस्थितियों के अनुसार प्रशन-नील और टर्नबुल-नील दोनों में ही निम्न आयनों का योग होता है—

Fe^{++}, Fe^{+++}, $Fe(CN)_6^{----}$, $Fe(CN)_6^{---}$

$Fe^{++} + Fe(CN)_6^{----}$ ↑↓ $Fe^{+++} + Fe(CN)_6^{---}$ $+K^+$ →

—(१) $Fe'' K_2 [Fe'' (CN)_6]$
पोटैसियम फेरो फेरिसायनाइड

—(२) $Fe''' K [Fe'' (CN)_6]$
पोटैसियम फेरि फेरोसायनाइड

—(३) $Fe_3'' [Fe''' (CN)_6]_2$
फेरस फेरिसायनाइड

—(४) $Fe_4''' [Fe'' (CN)_6]_3$
फेरिक फेरोसायनाइड

इन चारों यौगिकों का मिश्रण प्रशन-नील, और टर्नबुल-नील दोनों में है।

सोडियम नाइट्रो-प्रशाइड, $Na_2 [Fe(CN)_5 NO]. 2H_2O$— यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड को ५० प्रतिशत नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करें, तो भूरा विलयन प्राप्त होता है। यह प्रतिक्रिया तब तक चले जब तक फेरस सलफेट के साथ सिलेटिया अवक्षेप न आ जाय। अब इस द्रव को ठंढा कर लें और पोटैसियम नाइट्रेट के जो मणिभ बनें, उन्हें पृथक् कर लें। विलयन को इस अवस्था में यदि सोडियम कार्बोनेट से शिथिल करें, और छान कर सुखावें, तो लाल रंग के मणिभ मिलेंगे। कई बार मणिभीकरण करके इन्हें शोधा जा सकता है। ये लाल मणिभ **सोडियम नाइट्रो-प्रशाइड** के हैं। इन्हें **सोडियम नाइट्रोसो फेरिसायनाइड** भी कह सकते हैं।

यह क्षार तत्त्वों के सलफाइड के साथ चटक बैंजनी रंग देता है—

$$Na_2S + Na_2 [Fe(CN)_5NO] = Na_3. [Fe_2(O:N).S:Na].(CN)$$

इसलिये इसका उपयोग प्रयोगशालाओं में कार्बनिक यौगिकों में गन्धक की पहिचान करने में होता है।

प्रश्न

१. लोहे के कौन कौन अयस्क हमारे देश में मिलते हैं? इनसे लोहा कैसे तैयार करते हैं?

२. पिटवाँ और ढलवाँ लोहे में क्या अन्तर है? लोहे बनाने की बात भट्टी की व्याख्या करो। इस भट्टी में क्या प्रतिक्रियायें होती हैं?

३. लोहे के धातुकर्म में वात भट्टी से क्या-क्या चीजें मिलती हैं, और उनके उपयोग क्या हैं ?

४. पिग लोहे से इस्पात कैसे तैयार करते हैं ? इस्पात कितने प्रकार की जानते हो ? इनके क्या उपयोग हैं ?

५. इस्पात, पिटवां लोहे और ढलवाँ लोहे में क्या संबंध है ? इस्पात बनाने की आधुनिक विधि बताओ। (पंजाब, १९३३)

६. लोहे और कार्बन का साम्य वक्र खींचो। पर्लाइट, सीमेण्टाइट और ओस्टेनाइट क्या हैं ?

७. पोटैसियम फेरोसायनाइड कैसे बनाओगे ? इस पर हलके और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की क्या क्रियायें होती हैं ? प्रशन-नील और टर्नबुल नील में क्या अन्तर है ?

८. फेरस ब्रोमाइड, फेरस सलफेट, लोह कार्बोनिल, फेरिक फिटकरी, इनके तैयार करने की विधियाँ और इनके गुण लिखो।

९. "निश्चेष्ट" लोहा किसे कहते हैं ? इनकी निश्चेष्टता किस कारण है और किस प्रकार दूर की जा सकती है ?

१०. फेरस लवणों के अपचायक गुणों के उदाहरण दो।

११. फेरस लवणों की तुलना मेंगनीज़ और तांबे के लवणों से करो।

अध्याय २५

अष्टम समूह के तत्त्व—(२) कोबल्ट और निकेल

[Cobalt and Nickel]

मैंडलीफ के आवर्त संविभाग में कई स्थानों पर परमाणुभार के क्रम का उल्लंघन किया गया है। उन स्थानों में से एक उदाहरण कोबल्ट-निकेल का भी है। कोबल्ट का परमाणुभार (५८·६४) निकेल के परमाणुभार (५८·६६) से कुछ अधिक है। फिर भी इसे पहला स्थान मिला है, और निकेल को इसके बाद का। कोबल्ट के बाद परमाणुभार के क्रम में ताँबे का स्थान है। परन्तु ताँबे के लवण कोबल्ट से इतने मिलते-जुलते नहीं हैं, जितने कि निकेल से। ताँबे और निकेल दोनों के ही लवण नीले, नील-हरे, हरित-नील या हरे होते हैं। लोहे और कोबल्ट के लवण एक से संकीर्ण सायनाइड बनाते हैं। इन बातों से स्पष्ट है कि यह उचित ही था कि कोबल्ट को लोहे के पास, और निकेल को कोबल्ट और ताँबे के बीच में स्थान मिले। एक्स रश्मि के चित्र ने इस बात की सिद्धि की—इसके आधार पर परमाणुसंख्या का जो क्रम निर्धारित हुआ, उसने लोहा, कोबल्ट और निकेल,—इस क्रम का समर्थन किया।

फेरस लवण, कोबल्ट लवण और निकेल लवणों में भी परस्पर समानता है। इनमें तत्त्वों की संयोज्यता २ है। तीनों के सलफाइड काले हैं, और अमोनियित माध्यम में अवक्षिप्त होते हैं, तीनों के हाइड्रौक्साइड अमोनियम क्लोराइड-अमोनिया मिश्रण में विलेय हैं, तीनों के सलफेट अमोनियम सलफेट के साथ समाकृतिक द्विगुण लवण, $ध_2 SO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, बनाते हैं। ये तीनों तत्त्व कार्बोनिल यौगिक देते हैं। तीनों संकीर्ण सायनाइड देते हैं, पर निकेल के संकीर्ण सायनाइड अस्थायी हैं; लोह और कोबल्ट के एक से हैं— $K_3Fe(CN)_6$ और $K_3Co(CN)_6$; $K_4Fe(CN)_6$ और $K_4Co(CN)_6$। निकेल और कोबल्ट एक से संकीर्ण-नाइट्राइट, $K_3Ni(NO_2)_6$ और $K_3Co(NO_3)_6$ देते हैं। लोहे का संकीर्ण नाइट्राइट नहीं ज्ञात है। तीनों के क्लोराइड अमोनिया के साथ एक से द्विगुण लवण देते हैं—$धCl_2 . 6NH_3$, इसी प्रकार के द्विगुण यौगिक फेरस ब्रोमाइड, फेरस आयोडाइड, कोबल्टस ब्रोमाइड और कोबल्टस आयोडाइड भी देते हैं— $FeBr_2.6NH_3$; $FeI_2 . 6NH_3$; $CoBr_2 . 6NH_3$; और $CoI_2.6NH_3$.

कोबल्ट, Co

[Cobalt]

भारतवर्ष की अरावली पर्वत श्रेणियों में खेत्री आदि स्थानों में, और राजपूताने के अन्य स्थलों में कोबल्टाइट (Cobaltite) अयस्क (कोबल्ट का सल्फआर्सेनाइड) और डानाइट (Dainite) अयस्क (कोबल्ट युक्त आर्सेनो-माक्षिक) पाये जाते हैं। इन अयस्कों से कोबल्ट के सलफेट और सेहुता की भाँति के जौहरियों के काम के अन्य पदार्थ तैयार किये जाते हैं। सिक्कम में लिन्नाइट (linnaeite) अयस्क $(Co, Ni, Fe)_3.S_4$ भी थोड़ी सी मात्रा में मिलता है। मैंगनीज अयस्कों में मिश्रित कोबल्ट भी पाया गया है। कोबल्ट का एक अयस्क, स्पाइस कोबल्ट (Speiss Cobalt) $(Co, Ni, Fe) As_2$, भी प्रसिद्ध है। कोबल्ट ग्लांस (Cobalt glance), CoAsS, कोबल्टाइट का ही एक रूप है।

कोबल्ट धातु का परिचय सन् १७३३ से आरम्भ होता है। यह ठीक है कि इससे पूर्व मिश्र देश में बर्त्तनों को रंगने में कोबल्ट अयस्कों का उपयोग होता था। कोबल्ट या जर्मन कोबोल्ड (Kobold) का अर्थ "पृथ्वी पर रहने वाली आत्मा" है। यह नाम कोबल्ट के किसी विषैले खनिज को दिया गया था। सन् १५४० में पता चला कि यह कोबल्ट अयस्क काँच को नीला रंग देता है। सन् १७३३ में ब्राण्ट (Brandt) ने अयस्क में से कोबल्ट धातु तैयार की।

धातु कर्म—अयस्क का चूरा किया जाता है, और फिर उत्प्लावन विधि द्वारा (चूरे में पानी, तारपीन तेल और सोडा मिला कर) फेन उठा कर इसका सान्द्रीकरण करते हैं। इस प्रकार प्राप्त अयस्क को फिर छोटी छोटी वात भट्टियों में जारण करते हैं। जारण करते समय सोडा और बालू भी मिला देते हैं। कोबल्ट भारी होने के कारण नीचे की तह में आ जाता है और अयस्क का लोहा ऊपर की हलकी तह में रहता है। ऊपर की यह तह अलग कर दी जाती है।

नीचे वाली तह में जो जारित अयस्क मिलता है उसे स्पाइस (Speiss) कहते हैं। इसमें कोबल्ट, निकेल, लोहे और ताँबे के आर्सेनाइड और सलफाइड होते हैं।

स्पाइस को पीस कर नमक के साथ फिर तपाते हैं। ऐसा करने पर गन्धक और आर्सेनिक तो उड़ जाता है, और धातुओं के क्लोराइड बन जाते हैं। इनके विलयन में लोहे का छीजन डालने पर ताँबा अवक्षिप्त हो जाता है, जिसे अलग कर लेते हैं। फिर कॉस्टिक सोडा का विलयन मिलाते हैं। ऐसा करने पर निकेल और कोबल्ट दोनों के हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त होते हैं। इन्हें तपा कर उनके ऑक्साइड मिलते हैं।

कोबल्ट और निकेल के ऑक्साइडों को अलग अलग करने के लिये उन्हें हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं, और फिर खड़िया से विलयन को शिथिल करते हैं। अब विलयन में विरंजन चूर्ण (ब्लीचिंग पाउडर) डालते हैं। ऐसा करने पर कोबल्ट तो हाइड्रौक्साइड के रूप में अवक्षिप्त हो जाता है, पर निकेल विलयन में ही रहता है—

$$2CoCl_2 + 2Ca(OH)_2 + CaOCl_2 + H_2O = 2Co(OH)_3 \downarrow + 3CaCl_2$$

कोबल्ट हाइड्रौक्साइड को तपाने पर कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड, Co_3O_4, बनता है—

$$12Co(OH)_3 = 4Co_3O_4 + 18H_2O + O_2$$

इस कोबल्टिक ऑक्साइड में ऐल्यूमीनियम या कोयला मिला कर गरम करें (अथवा इसे हाइड्रोजन या कार्बन एकौक्साइड के प्रवाह में गरम करें) तो कोबल्ट धातु मिलेगी—

$$Co_3O_4 + 4C = 3Co + 4CO$$
$$3Co_3O_4 + 8Al = 9Co + 4Al_2O_3$$
$$Co_3O_4 + 4CO = 3Co + 4CO_2$$

ऐल्यूमीनियम चूर्ण के साथ गरम करने पर अच्छी ठोस धातु मिलती है।

विद्युत्विच्छेदन द्वारा—कोबल्ट सलफेट के विलयन में अमोनिया और अमोनियम सलफेट मिला कर प्लैटिनम विद्युत्द्वारों द्वारा विद्युत् विच्छेदन करने से शुद्ध कोबल्ट धातु मिलती है।

धातु के गुण—यह श्वेत धातु है, जो शुद्ध लोहे या निकेल की अपेक्षा अधिक कठोर है। कोबल्ट में हलका चुम्बकत्व गुण है। यह १४९०° पर पिघलता है। इसका घनत्व ८·८ है। कोबल्ट अपने आयतन का १० गुना आयतन हाइड्रोजन शोषित करता है।

कोबल्ट न तो नम हवा में उपचित होता है, न शुष्क हवा में। केवल रक्ततप्त किये जाने पर धीरे धीरे उपचित होता है। हैलोजनों के योग से यह हैलाइड देता है।

हलके हाइड्रोक्लोरिक और सलफ्यूरिक ऐसिडों के साथ प्रतिक्रिया करके यह कोबल्टस लवण और हाइड्रोजन देता है। इसी प्रकार नाइट्रिक ऐसिड में भी यह घुलता है। यह सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में डुबोने पर लोहे के समान निष्क्रिय भी हो सकता है। यह निष्क्रियता उसी प्रकार दूर की जा सकती है जैसे लोहे की।

कोबल्ट के ऑक्साइड—कोबल्ट के तीन स्थायी ऑक्साइड और एक अति अस्थायी परौक्साइड है—

ऑक्साइड	सूत्र	प्रकृति	लवण
कोबल्टस ऑक्साइड ...	CoO	भास्म	कोबल्टस
कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड ...	Co_3O_4	—	—
कोबल्टिक ऑक्साइड ...	Co_2O_3	भास्म	कोबल्टिक
कोबल्ट परौक्साइड ...	CoO_2	आम्ल	कोबल्टाइट

कोबल्टस ऑक्साइड, CoO—यह कोबल्टिक ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर बनता है। कोबल्टस लवण में कास्टिक सोडा का विलयन डालने पर जो कोबल्टस हाइड्रौक्साइड, $Co(OH)_2$, बनता है, उसे वायु के अभाव में गरम करने पर भी यह मिलता है—

$$Co_2O_3 + H_2 = 2CoO + H_2O$$

$$Co(OH)_2 = CoO + H_2O$$

कोबल्टस ऑक्साइड धूसर वर्ण का चूर्ण है। हवा में गरम किये जाने पर यह कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड, Co_3O_4, देता है। यह ऐसिडों में घुलने पर कोबल्टस लवण देता है—

$$CoO + H_2SO_4 = CoSO_4 + H_2O$$

कोबल्टस हाइड्रौक्साइड, $Co(OH)_2$—यह क्षार और कोबल्टस लवणों के योग से बनता है—

$$CoCl_2 + 2NaOH = Co(OHC)_2 \downarrow + 2Na$$

कास्टिक सोडा के आधिक्य में यह बहुत थोड़ा सा ही विलेय है। पर यह अमोनिया के आधिक्य में घुल जाता है—संकीर्ण यौगिक बनते हैं।

फेरस और मैंगनस ऑक्साइड के समान कोबल्टस ऑक्साइड भी हवा से ऑक्सीजन ग्रहण करके भूरा कोबल्टिक ऑक्साइड हो जाता है—

$$4Co(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Co(OH)_3.$$

कोबल्टस ऑक्साइड दो रूपों का पाया जाता है—एक तो नीला, और दूसरा गुलाबी।

कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड, Co_3O_4 —यह ऑक्साइड सबसे अधिक स्थायी है। कोबल्ट नाइट्रेट को जोरों से तपाने पर या कोबल्टस ऑक्साइड को हवा में गरम करने पर यह बनता है—

$$3Co(NO_3)_2 = Co_3O_4 + 6NO_2 + O_2$$
$$6CoO + O_2 = 2Co_3O_4$$

यह काला चूर्ण है। हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम किये जाने पर यह धातु देता है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से यह कोबल्टस क्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$Co_3O_4 + 8HCl = CoCl_2 + 2CoCl_3 + 4H_2O$$
$$2CoCl_3 = 2CoCl_2 + Cl_2$$

$$Co_3O_4 + 8HCl = 3CoCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

कोबल्टिक ऑक्साइड, Co_2O_3 —ऐसी धारणा है कि यदि कोबल्ट नाइट्रेट को धीरे धीरे गरम करें तो कोबल्टिक ऑक्साइड बनता है—

$$4Co(NO_3)_2 = 2Co_2O_3 + 8NO_2 + O_2$$

बहुत संभव है कि कोबल्टस लवण के विलयन में विरंजन चूर्ण अथवा कास्टिक सोडा और आयोडीन छोड़ने पर जो ऑक्साइड मिलता है, वह कोबल्टिक ऑक्साइड ही हो, अथवा यह कोबल्ट परौक्साइड भी हो सकता है। कुछ लोगों की धारणा यह है; कि कोबल्टिक ऑक्साइड कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड और पृष्ठ पर अधिशोषित ऑक्सीजन का मिश्रण है।

$$4Co_3O_4[O_2] = 6Co_2O_3$$

कोबल्टिक हाइड्रौक्साइड, $Co(OH)_3$—कोबल्टस लवण के विलयन में सोडियम हाइपोक्लोराइट, या कोई और उपचायक क्षार छोड़ने पर यह बनता है।

यह हाइड्रौक्साइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में ठंडे तापक्रम पर भूरे रंग का विलयन देता है, जो गरम किये जाने पर क्लोरीन दे डालता है—

$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + 6H_2O + Cl_2$$

कोबल्ट परौक्साइड, CoO_2—कोबल्टस लवणों पर कुछ उपचायक पदार्थों के योग से यह संभवतः बनता है। यह स्वयं अति अस्थायी है, पर इसके लवण बनाये जा सकते हैं जिन्हें कोबल्टाइट, (cobaltite) कहा जाता है जैसे बेरियम कोबल्टाइट, $BaCoO_3$.

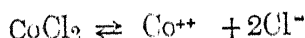
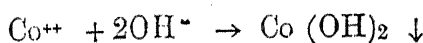
कोबल्टस लवण

[Cobaltous Salts]

कोबल्टस लवणों की सामान्य प्रतिक्रियायें—कोबल्टस लवण या तो नीले होते हैं या गुलाबी। हाइड्रेटित लवणों का रंग बहुधा गुलाबी होता है। इनके विलयन में भी चटक गुलाबी रंग कोबल्टस आयन Co^{++} का होता है। ये निम्न प्रकार आयनित होते हैं—

$$CoCl_2 \rightleftharpoons Co^{++} + 2Cl^-$$

कोबल्टस लवण कॉस्टिक क्षारों के योग से नीला या गुलाबी हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देता है—

$$Co^{++} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_2 \downarrow$$

अमोनिया विलयन से भी आरंभ में अवक्षेप आता है, पर वह शीघ्र ही अमोनिया के आधिक्य में घुल जाता है। संकीर्ण कोबल्टैमिन (cobaltammine) यौगिक बनते हैं।

क्षारीय या शिथिल विलयनों में कोबल्टस लवण हाइड्रोजन सलफाइड के योग से काले कोबल्ट सलफाइड, CoS, का अवक्षेप देते हैं। यह अवक्षेप शीघ्र ही ऐसा बन जाता है, कि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में नहीं घुलता। अम्लराज में (या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट के मिश्रण में) गरम करने पर घुलता है।

हाइपोक्लोराइटों के योग से कोबल्टस लवण काला अवक्षेप कोबल्टिक हाइड्रौक्साइड का देते हैं।

कोबल्टस लवण सोडियम बाइकार्बोनेट के आधिक्य के साथ सोडियम कोबल्टोकार्बोनेट का गुलाबी अवक्षेप देते हैं।

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$
$$2Na_2CO_3 + Co(CO_3) = Na_4Co(CO_3)_3$$

यह कोबल्टो-कार्बोनेट ब्रोमीन-जल के योग से सोडियम कोबल्टि-कार्बोनेट, $Na_3Co(CO_3)_3$, देता है जो सेब के-से रंग का होता है।

$$2Na_4Co(CO_3)_3 + Br_2 = 2Na_3Co(CO_3)_3 + 2NaBr$$

यह हरा रंग गरम करने पर भी परिवर्तित नहीं होता। इस परीक्षण को **पालित-परीक्षण** (Palit's test) कहते हैं। निकेल और कोबल्ट के बीच में इस प्रयोग द्वारा पहिचान की जा सकती है।

कोबल्टस क्लोराइड, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$—साधारण कोबल्ट क्लोराइड कोबल्टस लवण ही है। कोबल्ट धातु या इसके ऑक्साइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है—

$$Co + 2HCl = CoCl_2 + H_2$$

चटक लाल रंग के इसके जलग्राही मणिभ होते हैं। इसके मणिभों में साधारणतः पानी के ६ अणु होते हैं, पर कम अणु वाले हाइड्रेट भी ज्ञात हैं। निर्जल क्लोराइड गहरे नीले रंग का होता है। १०० ग्राम पानी में १५° पर ५० ग्राम निर्जल क्लोराइड विलेय है।

कोबल्ट क्लोराइड का विलयन ३०° तक तो गुलाबी रहता है, पर गरम करने पर ५०° पर नीला पड़ जाता है। बेसेट (Bassett) के अनुसार गुलाबी विलयन हाइड्रेटित कोबल्ट आयनों के कारण है। कोबल्ट के साथ पानी निम्न प्रकार संयुक्त है—

$$Co(H_2O)_6^{++},\ Co(H_2O)_4^{++}\ \text{आदि}$$

नीले कोबल्ट क्लोराइड में $CoCl_4^{--}$ आयन अथवा $[Co.Cl_3 . H_2O]^-$ आयन होती है। साधारणतः कोबल्ट क्लोराइड का आयनीकरण निम्न प्रकार हुआ।

$$CoCl_2 \rightleftharpoons Co^{++} + 2Cl^-$$

गुलाबी विलयनों में इसकी कोबल्ट आयन निम्न प्रकार की होती है—

$$Co^{++} + 6H_2O \rightleftharpoons Co(H_2O)_6^{++}$$

ऊँचे तापक्रम पर यह हाइड्रेटित धन आयन विभक्त होकर संकीर्ण ऋण आयन बन जाती है, जो नीले रङ्ग की होती है—

नित्यनाथ के इस ग्रन्थ के अनन्तर रसेन्द्रचिन्तामणि का उल्लेख किया जा सकता है। इसके रचयिता कालनाथ के शिष्य ढुंढुकनाथ हैं। इस ग्रंथ में रसकर्पूर शब्द कैलोमल (calomel) के लिए प्रयुक्त हुआ है जिसका उल्लेख रसार्णव में भी है। इस ग्रंथ में रसार्णव, नागार्जुन, गोविन्द, नित्यनाथ, सिद्धलक्ष्मीश्वर, त्रिविक्रमभट्ट और चक्रपाणि का उल्लेख है। रसेन्द्रचिन्तामणि कब लिखा गया यह कहना कठिन है।

इसके बाद के एक ग्रंथ रससार में पारे पर की जाने वाली १८ प्रक्रियाओं का उल्लेख है। इसके रचयिता गोविन्दाचार्य हैं।

शार्ङ्गधर संग्रह के रचयिता शार्ङ्गधर का एक ग्रंथ "पद्धति" भी है जो संवत् १४२० वि० में रचा गया। शार्ङ्गधर संग्रह की आढमल्ल ने एक बृहद् टीका भी की।

राजमंजरी, चन्द्रिका आदि तंत्र ग्रंथ के आधार पर गोपालकृष्ण ने रसेन्द्रसारसंग्रह नामक एक ग्रंथ लिखा। इसमें अनेक खनिज रसायनों के बनाने की विधि दी हुई है। सिन्धु चिन्तामणि और इस ग्रंथ में बहुत स्थल समान हैं। इस ग्रंथ का टीकाकार रामसेन कवीन्द्रमणि मीर जाफर का राजवैद्य था। यह ग्रंथ बंगाल में बहुत प्रचलित है।

इसी समय का एक ग्रंथ रसेन्द्रकल्पद्रुम है। यह ग्रंथ रसार्णव, रसमंगल, रत्नाकर, रसामृत और रसरत्नसमुच्चय के आधार पर लिखा गया है। चौदहवीं शताब्दी का एक ग्रंथ धातुरत्नमाला भी है जिसका रचयिता देवदत्त गुजरात का रहनेवाला था।

अब हम आधुनिक काल में आते हैं। सोलहवीं शताब्दी में पुर्तगालवासी इस देश में आने लगे। इस समय "रसप्रदीप" नामक ग्रंथ की रचना हुई।

इन ग्रंथों में फिरंगरोग में चोपचीनी और रसकर्पूर का प्रयोग लिखा हुआ है। रस प्रदीप में शंखद्रावरस के बनाने की भी विधि दी है जो ऐसा खनिज-ऐसिड (mineral acid) है जिसमें शंख घुल जाता है, और धातुएँ भी जिसमें घुल जाती हैं। सम्भवतः यह नाइट्रिक या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड है।

माधव की रसकौमुदी और गोविन्ददास के रसरत्नप्रदीप और भैषज्यरत्नावली में भी इस खनिजाम्ल का विवरण आता है। इसे बनाने के लिए फिटकरी (स्फटिक), नौसार (नौसादर), सुवर्चिक (शोरा) या सौवर्चल, गन्धक, टंकण (सुहागा) आदि के मिश्रण को साथ साथ गरम करते हैं, और लवण

$$Co(H_2O)_6^{++} + 4Cl^- \rightleftharpoons CoCl_4^{--} + 6H_2O$$

अथवा

$$2CoCl_2 \rightleftharpoons Co^{++} + CoCl_4^{--}$$

कोबल्ट क्लोराइड अमोनिया के साथ संकीर्ण यौगिक, $CoCl_2 . 6NH_3$, देता है।

गुप्त-स्याही—कोबल्ट क्लोराइड के विलयन का उपयोग गुप्त स्याही बनाने में होता है। इसके गुलाबी विलयन से यदि कागज़ पर कुछ लिख दिया जाय तो सूखने पर अक्षर नहीं दीखते। पर कागज़ को गरम करें तो इनका रंग नीला-हरा हो जाता है, और अक्षर दिखायी देने लगते हैं। ठंढा होने पर रंग फिर उड़ जाता है।

कोबल्टस ब्रोमाइड, $CoBr_2 . 6H_2O$—कोबल्ट धातु को ब्रोमीन वाष्पों में गरम करने पर यह लवण निर्जल रूप में मिलता है। कोबल्ट कार्बोनेट और हाइड्रो ब्रोमिक ऐसिड के योग से इसका विलयन मिलता है। यह अमोनिया के साथ हलके गुलाबी रंग का संकीर्ण लवण, $CoBr_2 . 6NH_3$ देता है।

कोबल्टस आयोडाइड, CoI_2—यह कोबल्ट को आयोडीन वाष्पों में गरम करने पर, अथवा कोबल्ट को आयोडीन और पानी के साथ गरम करने पर मिलता है। पानी की मात्रा के अनुसार इसके मणिभों का गुलाबी या हरा रंग होता है। अमोनिया के साथ यह $CoI_2 . 6NH_3$ बनाता है।

कोबल्टस सलफ़ेट, $CoSO_4 . 7H_2O$—कोबल्ट ऑक्साइड, या कोबल्ट धातु और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से कोबल्टस सलफेट बनता है। इसके मणिभ फेरस सलफेट के मणिभों के समाकृतिक हैं। भिन्न भिन्न तापक्रमों पर भिन्न भिन्न हाइड्रेट वाले मणिभ बनते हैं। जैसे ४०°–५०° पर षट् हाइड्रेट, $CoSO_4 . 6H_2O$ के मणिभ मिलेंगे। सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में छोड़ने पर चतुः हाइड्रेट, $CoSO_4 . 4H_2O$, के मणिभ।

१०० ग्राम पानी में २०° पर ३६ ग्राम और १००° पर ८३ ग्राम निर्जल सलफेट विलेय है। श्वेत तप्त करने पर निर्जल सलफ़ेट कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड में परिणत हो जाता है।

फेरस अमोनियम सलफेट के समान कोबल्ट अमोनियम सलफेट, $CoSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, भी ज्ञात है। यह दोनों सलफेटों को साथ साथ तुल्य मात्रा में मिला कर मणिभीकरण करने से मिलता है। इसके मणिभ गुलाबी रंग के होते हैं।

कोबल्ट पोटैसियम सलफेट, $CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$, भी ज्ञात है।

कोबल्ट नाइट्रेट, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$—कोबल्ट कार्बोनेट को नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर यह मिलता है। यह गुलाबी रंग का होता है।

पोटैसियम कोबल्टि-नाइट्राइट, $K_3Co(NO_2)_6$ या **फिशर लवण**—यद्यपि कोबल्ट नाइट्राइट तो नहीं ज्ञात है, पर यह संकीर्ण नाइट्राइट अवश्य बहुत काम आता है। यदि कोबल्ट लवण के विलयन में ऐसीटिक ऐसिड डालें, और फिर पोटैसियम नाइट्राइट छोड़ें तो इसका मणिभीय अविलेय चटक पीला अवक्षेप आवेगा।

प्रतिक्रिया निम्न प्रकार हैं।

$$KNO_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons HNO_2 + CH_3COOK \quad \times[2]$$
$$CoCl_2 + 2KNO_2 = Co(NO_2)_2 + 2KCl$$
$$Co(NO_2)_2 + 2HNO_2 = Co(NO_2)_3 + H_2O + NO$$
$$3KNO_2 + Co(NO_2)_3 = K_3Co(NO_2)_6$$

$$7KNO_2 + 2CH_3COOH + CoCl_2 \rightleftharpoons 2CH_3COOK + 2KCl + H_2O + NO + K_3Co(NO_2)_6 \downarrow$$

निकेल से जो इसी प्रकार का सोडियम निकेलि-नाइट्राइट बनता है, वह ऐसिड माध्यम में विलेय है। अतः इस क्रिया द्वारा निकेल और कोबल्ट का भेद किया जा सकता है।

कोबल्ट परमाणु का गठन निम्न है—

$$Co = १s^२ . २s^२ . २p^६ . ३s^२ . ३p^६ . ३d^७ . ४s^२ .$$

अतः कोबल्टिक आयन का गठन निम्न होगा—

$$Co^{+++} = १s^२ . २s^२ . २p^६ . ३s^२ . ३p^६ . ३d^६ .$$

इस प्रकार इस आयन की सह-संयोज्यता ६ हुई। कोबल्टि नाइट्राइट बनाने में ६ नाइट्राइट आयनों से ६ ऋणाणु मिलेंगे। अतः इस नयी संकीर्ण आयन की संयोज्यता $-६+३ = -३$ होगी ($+३$ कोबल्टिक आयन की)—

$$Co^{+++} + 6(NO_2^-) = [Co(NO_2)_6]^{---}$$

पोटैसियम कोबल्टि-नाइट्राइट का संगठन निम्न हुआ—

$$\left[\begin{matrix} NO_2 \diagdown & & \diagup NO_2 \\ NO_2 - & Co & - NO_2 \\ NO_2 \diagup & & \diagdown NO_2 \end{matrix} \right]^{---}$$

कोबल्ट सलफाइड, CoS—कोबल्ट लवण से विलयन में सोडियम ऐसीटेट या अमोनिया छोड़ कर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर कोबल्ट सलफाइड का काला अवक्षेप आता है। आम्ल माध्यमों में इसका अवक्षेपण नहीं होता, यद्यपि यह स्वयं अम्लों में विलेय नहीं है। बिलकुल ताज़ा अवक्षेप अम्लों में घुलता है, पर रक्खे रहने पर इसके पृष्ठ तल की शक्ति क्षीण हो जाती है, और तब यह अविलेय हो जाता है।

कोबल्ट सलफाइड को गन्धक के साथ हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर दूसरे सलफाइड, CoS_2 , $Co_2 S_3$ और $Co_2 S$ भी बनते हैं। पीले अमोनियम सलफाइड के साथ एक पर-सलफाइड, $Co_2 S_7$, भी बनता है।

कोबल्टस कार्बोनेट, $CoCO_3$—कोबल्ट लवण में सोडियम कार्बोनेट का विलयन डालने पर कोबल्ट कार्बोनेट का चटक लाल चूर्ण प्राप्त होता है। यह संभवतः भास्म लवण, $CoCO_3 . 4Co (OH)_2$ है।

कोबल्ट कार्बोनिल—कोबल्ट के दो कार्बोनिल उल्लेखनीय हैं।

(१) द्विकोबल्ट अष्टकार्बोनिल, $Co_2(CO)_8$, और (२) चतुःकोबल्ट द्वादश कार्बोनिल, $Co_4 (CO)_{12}$

कोबल्ट के महीन चूर्ण पर १५०° पर ४० वायुमंडल के दाब पर कार्बन एकौक्साइड की प्रतिक्रिया से द्विकोबल्ट अष्ट कार्बोनिल, $Co_2(CO)_8$, बनता है। इसके मणिभ नीरंग रंग के होते हैं, जिनका द्रवणांक ५१° है। इसे ६०° तक गरम करने पर काले रंग का $Co_4 (CO)_{12}$ या $[Co (CO)_3]$ बनता है। यह बैंज़ीन में विलेय है, और विलयन में से काले मणिभ देता है।

कोबल्ट सिलिकेट स्माल्ट (smalt)—कोबल्ट ऑक्साइड को सिलिका और पोटैसियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर यह मिलता है। यह चटक नीले रंग का काँच है। इसे पीस कर सुन्दर नीला वर्णक तैयार किया जाता है। काँच और पोर्सिलेन के नीले बर्त्तन तैयार करने में यह काम आता है। प्रसिद्ध चीनी नीली पोर्सिलेन में रंग कोबल्ट यौगिकों का ही होता है।

थेनार्ड नील (Thenard's blue)—यह संभवतः कोबल्ट ऐल्यूमिनेट है। कोबल्ट फॉसफेट को ताजे अवक्षिप्त ऐल्यूमिना के साथ गलाने पर यह बनता है। रक्ततप्त करने के अनन्तर पानी के साथ इसे पीस कर सुन्दर नीला वर्णक तैयार करते हैं।

रिनमैन हरित (Rinman's green)--यह यशद ऑक्साइड, ZnO, और कोबल्ट यौगिक को साथ साथ गलाने पर बनता है। यह संभवतः कोबल्ट ज़िंकेट है। यह हरे रंग का वर्णक देता है।

कोबल्टिक लवण

[Cobaltic Salts]

सरल कोबल्टिक लवण नहीं पाये जाते। ये द्विगुण और संकीर्ण यौगिकों के रूप में ही स्थायी हैं, जैसे फिटकरी, कोबल्टि-सायनाइड, कोबल्टि-नाइट्राइट और कोबल्टैमिन।

कोबल्टिक फिटकरी—कोबल्टस सलफेट और अमोनियम सलफेट के विद्युत्-विच्छेदन करने पर (यदि ऐनोड को रन्ध्रमय पात्र में रक्खा जाय) यह फिटकरी मिलती है। यह कोबल्टिक अमोनियम सलफेट है—

$$(NH_4)_2 SO_4 . Co_2 (SO_4)_3 . 24H_2O$$

ऐनोड (धन द्वार) पर कोबल्टस लवण उपचित होकर कोबल्टिक हो जाता है—

$$\underset{\text{कैथोड पर}}{Co^{++}} \leftarrow CoSO_4 \longrightarrow SO_4^{--} \rightarrow \underset{\text{ऐनोड पर}}{SO_4}$$

$$2CoSO_4 + SO_4 = 2Co_2 (SO_4)_3$$

कोबल्ट फिटकरी के नीले अष्टफलकीय मणिभ होते हैं। ये प्रबल उपचायक हैं।

कोबल्टि-सायनाइड—कोबल्टस लवण के विलयन में यदि पोटैसियम सायनाइड का विलयन छोड़ा जाय तो कोबल्टस सायनाइड का भूरा-श्वेत अवक्षेप मिलेगा—

$$CoSO_4 + 2KCN = Co (CN)_2 \downarrow + K_2 SO_4$$

पोटैसियम सायनाइड के आधिक्य में यह अवक्षेप विलेय है। घुलने पर **पोटैसियम कोबल्टो-सायनाइड** $K_4 Co'' (CN)_6$, बनता है—

$$Co (CN)_2 \downarrow + 4KCN = K_4 Co'' (CN)_6$$

इसके विलयन में एलकोहल छोड़ने पर मूँगे के रंग का अवक्षेप कोबल्टो-सायनाइड का आता है।

यदि कोबल्टो-सायनाइड के विलयन में थोड़ा सा ऐसीटिक या हाइ-

ड्रोक्लोरिक ऐसिड डाल कर प्याली में उबाला जाय, तो इसका शीघ्र उपचयन हो जाता है और पोटैसियम कोबल्टि-सायनाइड, $K_3Co(CN)_6$, बनता है।

$$\left.\begin{array}{r} 2K_4Co\ (CN)_6 + H_2O + O = 2K_3Co\ (CN)_6 + 2KOH \\ H_2O + O_2 = H_2\ O_2\ + O \end{array}\right\}$$

साथ ही साथ तुल्य मात्रा हाइड्रोजन परौक्साइड की भी बनती है, मानो आत्मोपचयन या स्वतः उपचयन का (autooxidation) उदाहरण हो।

पोटैसियम कोबल्टि-सायनाइड के मणिभ पीले, स्थायी और पोटैसियम फेरिसायनाइड के समाकृतिक हैं।

यह यौगिक ताम्र सलफेट के साथ नीला अवक्षेप ताम्र **कोबल्टि-सायनाइड** का देता है—

$$6CuSO_4 + 2K_3Co\ (CN)_6 = 2Cu_3\ [Co\ (CN)_6]_2 \downarrow + 3K_2SO_4$$

रजत नाइट्रेट के साथ इसी प्रकार श्वेत अवक्षेप रजत **कोबल्टि-सायनाइड** का मिलता है—

$$3AgNO_3 + K_3\ Co\ (CN)_6 = Ag_3\ Co\ (CN)_6 \downarrow + 3KNO_3$$

इस अवक्षेप में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर मणिभीय कोबल्टि-सायनिक ऐसिड, $H_3\ Co\ (CN)_6$, बनता है।

$$2Ag_3\ Co\ (CN)_6 + 3H_2S = 3Ag_2\ S \downarrow + 2H_3\ Co\ (CN)_6$$

कोबल्टैमिन (Cobaltammines)—कोबल्ट के लवणों में अमोनिया आधिक्य में डाल कर और फिर विलयन का विभिन्न परिस्थितियों में उपचयन करके अनेक संकीर्ण यौगिक बनाये गये हैं, जिन्हें कोबल्टैमिन कहते हैं। इनका विस्तृत विवरण देना यहाँ संभव नहीं है। हम केवल कुछ का उल्लेख करेंगे—

(१) **षष्ठैमिन कोबल्टिक क्लोराइड**, $(NH_3)_6\ CoCl_3$ —या लुटिओ-कोबल्टिक क्लोराइड—यह कोबल्ट क्लोराइड, अमोनिया और अमोनियम क्लोराइड के योग से बनता है। यह लाल पीत रंग का है।

(२) **क्लोरो पंचैमिन कोबल्टिक क्लोराइड**, $[(NH_3)_5Cl.\ Co]\ Cl_2$ —यह लाल होता है।

(३) **द्विक्लोरो-चतुः ऐमिन कोबल्टिक क्लोराइड**, $[\ (NH_3)_4\ Cl.\ Co\ ]\ Cl$—यह सुन्दर हरे रंग का होता है।

संयोज्यता सिद्धान्त की दृष्टि से इन यौगिकों का वर्णन बड़े महत्व का है। कोबल्ट की सवर्ग संयोज्य-संख्या (coordinate number) ६ है। इस दृष्टि से हम इन्हें निम्न प्रकार चित्रित करेंगे—

(१) $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{+++} + 3Cl^-$

$$\left[\begin{array}{ccc} H_3N\diagdown & & \diagup NH_3 \\ H_3N- & Co & -NH_3 \\ H_3N\diagup & & \diagdown NH_3 \end{array}\right]^{+++} + 3Cl^-$$

म्यू १००० = ४३१·६ (तुल्य चालकता)

(२) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5Cl]^{++} + 2Cl^-$

$$\left[\begin{array}{ccc} H_3N\diagdown & & \diagup NH_3 \\ H_3N- & Co & -NH_3 \\ H_3N\diagup & & \diagdown Cl \end{array}\right]^{++} + 2Cl^-$$

म्यू १००० = २६४·४

(३) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4Cl_2]^{+} + Cl^-$

$$\left[\begin{array}{ccc} H_3N\diagdown & & \diagup NH_3 \\ H_3N- & Co & -Cl \\ H_3N\diagup & & \diagdown Cl \end{array}\right]^{+} + Cl^-$$

म्यू १००० = ९८·३५

(४) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

$$\left[\begin{array}{ccc} H_3N\diagdown & & \diagup Cl \\ H_3N- & Co & -Cl \\ H_3N\diagup & & \diagdown Cl \end{array}\right]^{\circ}$$

म्यू १००० = ०.

इनमें से पहले यौगिक में सम्पूर्ण क्लोरीन आयनित होती है। इसकी अणु-चालकता सब से अधिक है।

दूसरे यौगिक में पूरी क्लोरीन की २/३ आयनित होती है जैसा कि रजत नाइट्रेट से अवक्षेपण करके मालूम किया जा सकता है। इसकी चालकता पहले की चालकता से कम है।

तीसरे यौगिक में आयनित होने वाली क्लोरीन की मात्रा सम्पूर्ण क्लोरीन की एक-तिहाई है। इसकी चालकता और भी कम है।

चौथे यौगिक में क्लोरीन की सम्पूर्ण मात्रा यद्यपि उतनी ही है, पर यह रजत नाइट्रेट से अवक्षेप नहीं देती, अर्थात् इसमें क्लोरीन आयन है ही नहीं। इसकी चालकता स्पष्टतः शून्य है।

निकेल

[Nickel]

खेत्री और राजपूताने के अन्य स्थानों में ताँबे की खानों के समीप ही निकेल पाया जाता है। ट्रावंकोर और कोलर की खानों में भी ०·६४ प्रतिशत के लगभग निकेल चैलकोपाइराइट (chalcopyrite) में पाया जाता है। सन् १९२७ के नामटू के बर्मा कॉरपोरेशन ने भी **निकेल-स्पाइस** (nickel speiss) प्राप्त करना आरम्भ कर दिया है। इस स्पाइस में २६ प्रतिशत के लगभग निकेल, १३ प्रतिशत के लगभग ताँबा, ३-४ प्रतिशत कोबल्ट और कुछ चाँदी है। यहां से यह स्पाइस युद्ध के पूर्व तक हैम्बर्ग भेजा जाता रहा।

कोबल्ट का उल्लेख करते समय हम कह चुके हैं कि **लिन्नाइट**, $(Fe, Co, Ni)_3 S_4$ और **स्पाइस कोबल्ट**, $(Co, Fe, Ni) As_2$, में निकेल और कोबल्ट दोनों हैं। निकेल के अन्य अयस्क **कुफर निकेल** (Kuper nickel), $Ni As$; **निकेल ग्लांस**, (nickel glance) $Ni AsS$, **निकेल ओकर** (nickel ochre), $Ni_3 (AsO_4)_2$. **गारनीराइट** (garnierite), $2 (Ni. Mg)_5 Si_4 O_{13}. 3H_2O$, हैं, और गारनीराइट निकेल और मेगनीशियम का द्विगुण-सिलिकेट है, इससे बहुधा अधिकांश निकेल प्राप्त की जाती है।

कैनेडियन अयस्कों से निकेल प्राप्त करना—कैनेडा के सडबरी बेसिन में **पायरोटाइट** (Fe_8S_9); **चैलकोपाइराइट** $(Cu, Fe)S_2$, और **पेंटलैण्डाइट** (pentlandite) $(Ni, Fe)_{11}S$, ये तीन अयस्क विशेष पाये जाते हैं। इस अन्तिम अयस्क में से बहुधा निकेल प्राप्त किया जाता है।

सब से पहले पेंटलैंडाइट को अन्य दो अयस्कों से पृथक् करते हैं। इसके बाद अयस्क को तपाया जाता है। ऐसा करने पर ताँबा और निकेल इकट्ठा हो जाते हैं, और लोहा गल्य बन कर अलग हो जाता है। धातु प्राप्त करने की निम्न अवस्थायें हैं—

१—**सान्द्रीकरण**—अयस्क को हाथ से छाँटा जाता है, और शिलाओं का कूड़ा कचरा बीन डालते हैं।

क्योंकि लोहा और निकेल दोनों चुम्बकीय धातुएँ हैं, अतः बलशील चुम्बकीय क्षेत्र में कुछ सान्द्रीकरण किया जाता है।

अब तारपीन के तेल, और वायु द्वारा फेन उठा कर उत्प्लावन विधि का आश्रय लेते हैं। चैलकोपाइराइट आसानी से ऊपर उतराकर आ जाता है, पेंटलैंडाइट कुछ संकोच करता है, और पायरोटाइट तो नीचे ही बैठा रहता है। इस प्रकार तीनों को बहुत कुछ अलग कर लिया जाता है।

२ जारण (roasting)—सान्द्रीकरण के बाद अयस्क को हवा में तपाते हैं। ऐसा करने से इसका अधिकांश गन्धक ऑक्साइड बन कर उड़ जाता है—

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

इस प्रतिक्रिया में इतना ताप उत्पन्न होता है, कि एक बार चालू कर देने पर फिर गरम करने की आवश्यकता नहीं रहती।

३. क्षेपक भट्टी में निस्तापन—जारित अयस्क को क्षेपक भट्टी में डाल कर तपाते हैं। अयस्क गल जाता है। लोहे, निकेल और ताँबे के गले हुये सलफाइड नीचे बैठ जाते हैं। ऊपर अनावश्यक भाग तैरता रहता है। इसे अलग बहा लेते हैं।

४. बेसीमरीकरण (Bessemerisation)—इस अवस्था में प्राप्त निस्तप्त अयस्क में ताँबा और निकेल २५% के लगभग होता है, यद्यपि आरम्भ में अयस्क में ताँबा ४-५% और निकेल २% थी। बेसीमर परिवर्त्तकों में उपचयन करके इनकी सान्द्रता और बढ़ायी जाती है। ये परिवर्त्तक बेलनाकार इस्पात के बने पात्र होते हैं जिनमें आग्नेय पदार्थ का अस्तर होता है, और दाब पर हवा भीतर भेजने के नल-द्वार होते हैं। निस्तप्त अयस्क में बालू द्रावक के रूप में मिला दी जाती है। दाब पर हवा परिवर्त्तक में प्रविष्ट कराते हैं, और अयस्क को गरम करते हैं। फेरस सिलिकेट गल्य बन कर ऊपर आ जाता है। इसे काँछ कर अलग कर देते हैं।

इस स्थान पर प्राप्त सान्द्र द्रव्य में अब ८०% निकेल और ताँबा होते हैं। इस द्रव्य को अब शोधनालयों में भेजते हैं, जहाँ निकेल को ताँबे से अलग किया जाता है। ऐसा करने की दो विधियाँ हैं, जिनका उल्लेख नीचे किया जायगा। एक तो ऑरफोर्ड विधि (Orford Process) और दूसरी मौंड विधि (Mond's Process)।

५. ताँबे से निकेल को अलग करना—ऑरफोर्ड विधि—यह विधि इन दो बातों पर निर्भर है कि (१) सोडियम सलफाइड में निकेल सलफाइड और ताम्र सलफ़ाइड की विलेयतायें अलग अलग हैं, (२) ताम्र सलफाइड मिले सोडियम सलफाइड का घनत्व निकेल सलफाइड के घनत्व से भिन्न है।

बेसीमर परिवर्त्तक से प्राप्त सान्द्र द्रव्य को वात भट्टी में शोरा, कोक और सोडियम ऐसिड सलफेट के साथ गलाते हैं। ऐसा करने पर सलफेट के अपचयन से सलफाइड बनता है—

$$2NaHSO_4 + 8C = Na_2S + H_2S + 8CO$$

गले हुए द्रव्य में इस प्रकार निकेल सलफाइड, ताम्र सलफाइड और सोडियम सलफाइड होते हैं। समस्त द्रव्य गल कर दो स्पष्ट तहों वाला बन जाता है। ऊपर की तह में ("tops") ताँबे और सोडियम के सलफाइड होते हैं, और नीचे की तह में ("bottoms") निकेल सलफाइड होता है। ऊपर की तह ताँबा निकालने के लिये भेज दी जाती है, और नीचे की तह से निकेल प्राप्त करते हैं।

नीचे की तह ठंडी पड़ कर ठोस हो जाती है। इसे पीसते और पानी से खलभलाते हैं। ऐसा करने पर इसका सोडियम सलफाइड (जो भी कुछ हो) घुल कर अलग हो जाता है। (ऊपर की और नीचे की तहें कुछ तो मिल ही जाती हैं, जिससे सोडियम और ताम्र सलफाइड आ जाता है।) अब १५% साधारण नमक मिला कर तपाते हैं। जो भी कुछ ताँबा रहा हो, वह ताम्र क्लोराइड बन जाता है। इसे पानी में घोल कर अलग कर देते हैं। अब सोडा राख के साथ फिर तपाते हैं, और फिर गरम पानी से धोते हैं। ऐसा करने पर निकेल का काला ऑक्साइड मिलता है (द्रव्य में ७८% Ni, ०·१% Cu, ०.०१ % S)।

इस निकेल ऑक्साइड को कोयले के चूरे के साथ मिला कर गैसों से प्रदीप्त खुली भट्ठियों में गरम करते हैं।

$$NiO + C = Ni + CO$$

ऐसा करने पर निकेल धातु मिलती है।

निकेल को अलग करने की मौण्ड-विधि—सन् १८६० में पहली बार अयस्क में से निकेल को पृथक् करने की विधि मौण्ड (Mond) ने निकाली। यह विधि इस बात पर निर्भर है कि यदि ८०° के नीचे तापक्रम पर ताजी निकेल धातु पर कार्बन एकौक्साइड गैस दाब के भीतर प्रवाहित की जाय, तो एक वाष्पशील यौगिक निकेल कार्बोनिल, $Ni(CO)_4$, बनता है। लोहा, ताँबा, या कोबल्ट इस प्रकार का कोई 'वाष्पशील' यौगिक नहीं बनाते। साथ ही साथ यह भी उल्लेखनीय है कि यदि निकेल कार्बोनिल को १८०° तक गरम किया जाय तो यह विभक्त होकर निकेल धातु और कार्बन एकौक्साइड देगा। इस गैस का फिर उपयोग कर सकते हैं—

$$Ni(CO)_4 \rightleftharpoons Ni + 4CO$$

यह कहा जा चुका है कि बेसीमर परिवर्त्तक से जो तप्त द्रव्य प्राप्त होता है, उसमें ८० प्रतिशत के लगभग ताँबा और निकेल होते हैं, प्रत्येक ४०-४० प्रतिशत। १ प्रतिशत के लगभग इसमें लोहा भी हो सकता है। इस द्रव्य को ८०° पर १५ प्रतिशत सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ खलभलाते हैं। अधिकांश ताँबा तो विलेय ताम्र सलफेट बनकर निकल जाता है।

अब अयस्क द्रव्य को सुखाते हैं, और ३००°-३३०° तक गरम करके ढलवाँ लोहे के बने स्तम्भों में जिन्हें "अपचायक" (reducer) कहते हैं, "जल-गैस" (watergas) के प्रवाह में लाते हैं। "जल-गैस" में ~~३६~~ प्रतिशत कार्बन एकौक्साइड, ६० प्रतिशत हाइड्रोजन और ४ प्रतिशत कार्बन द्विऑक्साइड होता है। इस अवस्था में लोह ऑक्साइड का तो अपचयन नहीं होता, पर निकेल ऑक्साइड अपचित होकर निकेल बन जाती है—

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O$$

"अपचायक" स्तम्भों से निकाल कर निकेल को "ऊष्मक" (volatiliser) स्थल में ले जाते हैं। यहाँ निकेल का संपर्क कार्बन एकौक्साइड से ५०°-८०° तापक्रम पर होता है। फलतः निकेल कार्बोनिल बनता है—

$$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4 \uparrow$$

इस प्रतिक्रिया में ताप पैदा होता है। ऐसा प्रबन्ध रक्खा जाता है कि यह ताप शीघ्र विकीर्ण हो जाय जिससे तापक्रम ६०° से ऊपर न उठे।

इस कार्बोनिल की वाष्पों को अब "विभाजकों" (decomposers) में ले जाया जाता है, जिनका तापक्रम १८०° होता है। यह कार्बोनिल विभक्त होकर शुद्ध निकेल (९९.८%) देता है।

$$Ni(CO)_4 \rightarrow 4CO \uparrow + Ni$$

"विभाजक" ढलवाँ लोहे के बेलनाकार बने होते हैं। इनमें एक पर एक ६ बक्से होते हैं। इन्हें उत्पादक गैस के प्रवाह द्वारा गरम रक्खा जाता है।

निकेल का विद्युत् शोधन—२५° पर निकेल अमोनियम सलफेट, $NiSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, के संतृप्त विलयन के विद्युत् विच्छेदन से शुद्ध निकेल धातु मिलती है। जिस अशुद्ध धातु के टुकड़े का शोधन करना हो उसे ऐनोड (धनद्वार) बनाते हैं, और शुद्ध निकेल का कैथोड लेते हैं। निकेल प्लेटिंग विधि भी इसी प्रकार की है।

निकेल का धातु कर्म

अयस्क (५% Cu, २% Ni, कुछ Fe)
| हाथ से चुन कर चुम्बकीय सान्द्रीकरण
उत्प्लावन विधि से सान्द्रता
|
SO_2 ← जारण
|
मैल, कचरा अलग ← जारित अयस्क, द्रावक भट्टी में
|
जारित द्रव्य २५% Ni-Cu
|
गल्य, फेरस सिलिकेट ← भास्म बेसीमर परिवर्त्तक ← द्रावक-बालू
|
बेसीमर द्रव्य
४०% Cu, ४०% Ni, १% Fe
|

ऑरफोर्ड विधि
|
$NaHSO_4$ और कोक के साथ निस्तप्त
|
ऊपरी तह: CuS + Na_2S
नीचे की तह: NiS [Na_2S]
|
चूर्णक
|
Na_2S अलग ← गरम पानी
|
नमक के साथ निस्तप्त
|
$CuCl_2$ अलग → गरम पानी
|
सोडा राख के साथ निस्तप्त
|
निकेल ऑक्साइड
|
कोक के साथ अपचायक भट्टी में
|
निकेल

मौण्ड-विधि
|
$CuSO_4$ अलग ← निष्कर्षक ← १५% सलफ्यूरिक ऐसिड
|
अपचायक स्तंभ ← "जल-गैस" (H_2)
NiO → Ni
|
ऊष्मक ← CO
Ni → Ni $(CO)_4$ ↑
↓ | CO
विभाजक
Ni $(CO)_4$ → Ni
|
निकेल
९९·८%
|
विद्युत् शोधन
|
अति शुद्ध निकेल

निकेल के गुण—निकेल धूसर श्वेत मृदु धातु है। यह तन्य और घनवर्धनीय है। इसका द्रवणांक बहुत ऊँचा, १४५२°, है, और घनत्व ८·८। ३४०° के नीचे यह स्पष्टतः चुम्बकीय है। १ आयतन निकेल १७ आयतन हाइड्रोजन गैस का शोषण करती है।

निकेल हवा में धीरे धीरे उपचित होकर निकेल ऑक्साइड, NiO, देती है, पर यह ऑक्सीजन में शीघ्र जलती है। नाइट्रिक ऐसिड के योग से यह निष्क्रिय हो जाती है। रक्तताप पर यह पानी की भाप को विभक्त करती है—

$$Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + H_2$$

२१००° पर निकेल कार्बन को घोल कर निकेल कार्बाइड, Ni_3C, बनाती है, पर ठंढे पड़ने पर यह कार्बाइड विभक्त हो जाता है।

निकेल धातु क्लोरीन के योग से निकेल क्लोराइड देती है। अम्लों का इस पर सरलता से असर नहीं होता। नाइट्रिक ऐसिड एवं अम्लराज से शीघ्र प्रतिक्रिया करती है। गलित कॉस्टिक पोटाश के साथ भी इस पर असर नहीं होता। इन गुणों के कारण निकेल की मूषायें और चीज़ों के गलाने के पात्र बनाये जाते हैं।

निकेल के अति महीन चूर्ण में उत्प्रेरक गुण होते हैं, पर इस काम के लिये अति महीन निकेल को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम कर लेना चाहिये जिससे कणों के पृष्ठ पर ऑक्साइड की सूक्ष्म तह न हो। उत्प्रेरक के काम का चूर्ण बहुधा निकेल ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करके बनाया जाता है।

निकेल की उपस्थिति में नाइट्रिक ऑक्साइड और हाइड्रोजन के योग से अमोनिया बनती है—

$$2NO + 5H_2 = 2H_2O + 2NH_3$$

असंतृप्त हाइड्रो कार्बन हाइड्रोजन के योग से संतृप्त हो जाते हैं—

$$\begin{array}{c} -C- \\ \| \\ -C- \end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{c} -CH- \\ | \\ -CH- \end{array}$$

इस विधि से बिनौले आदि के तेलों का "हाइड्रोजनीकरण" किया जाता है, वे दालदा, कोकोजम, मारगरीन, आदि घी के समान पदार्थों में परिणत हो जाते हैं। इन प्रतिक्रियाओं के कारण निकेल का व्यवसाय में बहुत उपयोग है।

बिजली से धातुओं पर निकेल चढ़ाना—क्योंकि निकेल श्वेत, दृढ़ और चमकदार होती है, और हवा-पानी का इस पर असर बहुत ही कम होता है, साधारण धातुओं पर निकेल चढ़ाने की प्रथा है।

इस काम के लिये सेल में विलयन निकेल अमोनियम सलफेट का लेते हैं। इस विलयन में १०० ग्राम निकेल सलफेट, $NiSO_4.7H_2O$, ३७५ ग्राम निकेल अमोनियम सलफेट और ५ लीटर पानी लेते हैं। धनद्वार (ऐनोड) शुद्ध ढलवाँ निकेल के दण्ड के होते हैं। जिस पात्र पर निकेल चढ़ानी हो उसे अच्छी तरह साफ करते हैं, और विलयन में इसे कैथोड के रूप में लटकाते हैं। तापक्रम ५०° के लगभग होता है। कैथोड के प्रति वर्ग डेसीमीटर क्षेत्र के हिसाब से २·५ ऐम्पीयर धारा का उपयोग होता है।

$$Ni \leftarrow Ni^{++} \leftarrow NiSO_4 \rightarrow SO_4^{--} \rightarrow SO_4 \xrightarrow{Ni} NiSO_4$$

कैथोड पर ऐनोड पर

निकेल की मिश्र धातुयें—निकेल का उपयोग अनेक सिक्कों में और अन्य मिश्र धातुओं में होता है। इसकी निम्न मिश्र धातुयें प्रसिद्ध हैं—

(१) निकेल-क्रोमियम मिश्रधातु।

(२) निकेल-इस्पात (२–५% निकेल)—बन्दूक आदि बनाने के काम में।

(३) ताँबे और निकेल की मिश्र धातुयें—मोनेल धातु, निकेल-काँसा, क्यूप्रो-निकेल।

(४) ताँबे, निकेल, जस्ते और चाँदी की मिश्र धातुयें—इनके सिक्के बनते हैं—दुअन्नी, चवन्नी।

(५) जर्मन सिलवर—५०% ताँबा, १०–३०% निकेल, २०–३५% जस्ता। इसके थाली आदि बर्तन बनते हैं।

बृटिश सिक्कों में ५% निकेल, ५०% चाँदी, ४०% ताँबा और ५% जस्ता होता है। **मोनेल धातु** (Monel) में ६०% निकेल, ३३% ताँबा और ७% लोहा होता है। इसका उपयोग जहाजों के प्रोपेलर, टरबाइनों के पंख, पम्प, बॉयलर आदि बनाने में होता है। रासायनिक द्रव्यों का इस पर असर नहीं होता।

निक्रोम (Ni-chrome) तार में ६० भाग निकेल, १५ भाग लोहा, १५ भाग क्रोमियम होता है। यह बिजली की भट्टियाँ बनाने के काम आता है। यह अति ऊँचा तापक्रम सह सकता है।

कान्सटनटन (constantan) इसमें ४०% निकेल और शेष ताँबा होता है।

रेग्रोस्टन (rheostan)—इसमें ५२% ताँबा, १८% जस्ता, २५% निकेल और ५% लोहा होता है।

कान्सटनटन और रेग्रोस्टन के तारों का उपयोग बिजली की अवरोध-तार-कुंडलियाँ (coils) बनाने में होता है।

निकेल ऑक्साइड—निकेल के पाँच ऑक्साइड पाये जाते हैं—

निकेलस ऑक्साइड...$Ni\ O$
निकेलो-निकेलिक ऑक्साइड...$Ni_3\ O_4$
निकेल द्विऑक्साइड...$Ni\ O_2$
निकेल सेस्क्विऑक्साइड...$Ni_2\ O_3$
निकेल सुपरौक्साइड..$Ni\ O_4$

निकेलस ऑक्साइड, Ni O—यह निकेल को भाप में रक्तताप तक गरम करने पर बनता है। निकेलस लवण में कास्टिक सोडा छोड़ने पर जो **निकेलस हाइड्रौक्साइड,** $Ni\ (OH)_2$, हरे रंग का अवक्षिप्त होता है, उसे गरम करने पर भी निकेलस ऑक्साइड बनता है।

शुद्ध निकेलस ऑक्साइड हरा होता है, और गरम किये जाने पर परिवर्त्तित नहीं होता। यदि २००° तापक्रम पर इस पर हाइड्रोजन या कार्बन एकौक्साइड प्रवाहित किया जाय तो यह निकेल धातु देता है—

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O$$

यह भास्म ऑक्साइड है। अम्लों के योग के निकेलस क्लोराइड देता है।

निकेलस हाइड्रौक्साइड अमोनिया में घुल कर लवेंडर-नील रंग का विलयन देता है। इसमें $Ni\ (NH_3)_6^{++}$ आयन होती है। यह भी भास्म प्रकृति की है और ऐसिडों के योग से लवण देती है—

$$Ni\ (NH_3)_6^{++} \begin{cases} \nearrow Ni\ (NH_3)_6\ (OH)_2 \\ \searrow Ni\ (NH_3)_6\ Cl_2 \end{cases}$$

कुछ विलयनों में $Ni\ (NH_3)_4^{++}$ आयन भी होती है जिसके लवण $Ni\ (NH_3)_4 . SO_4 . H_2O$ प्रकार के होते हैं।

निकेलो-निकेलिक ऑक्साइड, $Ni_3\ O_4$— यह भी ज्ञात है।

निकेल द्विऑक्साइड, NiO_2— निकेल लवण के क्षारीय विलयन में सोडियम हाइपोक्लोराइट डालने पर एक काला हाइड्रेट, $NiO_2 . y H_2O$, प्राप्त होता है—

$$NiCl_2 + NaOCl + 2NaOH = NiO_2 . H_2O + 3NaCl$$

यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से निकेलस क्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$NiO_2 + 4HCl = NiCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से यह निकेलस सलफेट और ऑक्सीजन देता है—

$$2NiO_2 + 2H_2SO_4 = 2NiSO_4 + 2H_2O + O_2$$

निकेल क्लोराइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के मिश्रण को यदि –५०° तक ठंढा कर लें, और फिर इसमें कॉस्टिक पोटाश का ठढा किया हुआ ऐलकोहलीय विलयन छोड़ें, तो भी हरे रंग का हाइड्रेटित परौक्साइड मिलता है, जो $NiO_2 . y . H_2O$ या $NiO . H_2O_2$ है। ऐसिडों के योग से यह हाइड्रोजन परौक्साइड देता है।

काले और हरे द्विऑक्साइडों को निम्न सूत्र से चित्रित करते हैं—

$$O = Ni = O \qquad Ni\begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$$

काला नीला

निकेल सुपरौक्साइड, NiO_4— यह निकेल लवण के क्षारीय विलयन के विद्युत् विच्छेदन से मिलता है।

निकेल सेस्कि ऑक्साइड, Ni_2O_3 — निकेल नाइट्रेट को धीरे धीरे गरम करने पर यह बनता है। अधिक तपाने पर निकेलस ऑक्साइड बनेगा।

निकेल कार्बोनेट, $NiCO_3 . 6H_2O$—यदि सोडियम बाइकार्बोनेट के विलयन को कार्बन द्विऑक्साइड से संतृप्त रक्खा जाय और फिर इसमें निकेल सलफेट का विलयन छोड़ें, तो निकेल कार्बोनेट के हरे मणिभ प्राप्त होंगे।

यदि निकेल लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ें तो **भास्म निकेल कार्बोनेट, $NiCO_3 . n Ni(OH)_2$** का अवक्षेप आता है।

निकेल कार्बोनेट, या भास्म कार्बोनेट को गरम करने पर निकेल ऑक्साइड रह जाता है।

निकेल नाइट्रेट, $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$ — निकेल धातु नाइट्रिक ऐसिड में शीघ्र घुल जाती है। विलयन के मणिभीकरण पर निकेल नाइट्रेट के मणिभ प्राप्त होते हैं। १०० ग्राम पानी में २०° पर ५० ग्राम के लगभग निकेल नाइट्रेट घुलता है।

निकेल नाइट्रेट के मणिभों को गरम करने पर पहले तो मणिभीकरण का कुछ पानी निकलता है। पर सब पानी निकलने के पूर्व ही इसका विभाजन आरम्भ हो जाता है, और अन्त में निकेल ऑक्साइड रह जाता है—

$$2Ni(NO_3)_2 = 2NiO + 4NO_2 + O_2$$

अतः सीधे गरम करके निर्जल निकेल नाइट्रेट नहीं बना सकते। पर यदि हाइड्रेटित लवण पर नाइट्रोजन पंचौक्साइड का योग किया जाय तो निर्जल लवण मिलेगा—

$$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O + 6N_2O_5 = Ni(NO_3)_2 + 12HNO_3$$

निकेल क्लोराइड, $NiCl_2 . 6H_2O$—निकेल के महीन चूर्ण पर क्लोरीन की प्रतिक्रिया करने पर निर्जल निकेल क्लोराइड मिलता है।

निकेल धातु को अम्लराज के साथ गरम करने पर जो विलयन मिलता है, उसके मणिभीकरण पर निकेल क्लोराइड षट्-हाइड्रेट के मणिभ मिलते हैं। इन मणिभों को गरम करके भी निर्जल क्लोराइड प्राप्त कर सकते हैं। निकेल क्लोराइड पानी में अच्छी तरह विलेय है—१०० ग्राम पानी में २०° पर ३६·१ ग्राम निर्जल लवण घुलता है।

हवा में जोरों से गरम करने पर निकेल क्लोराइड विभक्त होकर ऑक्साइड और क्लोरीन देता है—

$$2NiCl_2 + O_2 = 2NiO + 2Cl_2$$

निर्जल क्लोराइड अमोनिया के योग से एक अस्थायी यौगिक, $NiCl_2 . 6NH_3$, देता है।

निकेल क्लोराइड अमोनियम क्लोराइड के साथ द्विगुण लवण, $NiCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$, बनाता है।

निकेल सलफेट, $NiSO_4 . 7H_2O$— निकेल नाइट्रेट लवण को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर निकेल सलफेट प्राप्त होता है। इसके विलयन के मणिभीकरण से बहुधा सप्तहाइड्रेट मणिभ,

$NiSO_4 . 7H_2O$, प्राप्त होते हैं जो हरे हैं। ये एप्सम लवण के समाकृतिक हैं। पर इसका षट् हाइड्रेट, $NiSO_4 . 6H_2O$ भी प्राप्त है, जो नीला है। निर्जल सलफेट पीला होता है।

निकेल सलफेट को तपाने पर निकेल ऑक्साइड एवं गन्धक त्रिऑक्साइड प्राप्त होता है।

निकेल सलफेट अमोनिया गैस के योग से $Ni(NH_3)_6 SO_4$ यौगिक देता है।

यदि निर्जल निकेल सलफेट को सान्द्र अमोनिया विलयन में घोला जाय तो एक अस्थायी नीला यौगिक बनता है जो क्यूप्रामोनियम सलफेट के समान निकेलामोनियम सलफेट, $Ni(NH_3)_4 SO_4 . 2H_2O$, है।

निकेल सलफेट अमोनियम सलफेट के साथ एक स्थायी द्विगुण लवण भी बनाता है जिसे निकेल अमोनियम सलफेट, $NiSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, कहते हैं। यह पहले कहे गये निकेलामोनियम सलफेट नामक संकीर्ण यौगिक से भिन्न है।

निकेल सलफाइड, NiS—कोबल्ट सलफाइड के समान अमोनियम सलफाइड के योग से (अथवा अमोनियत विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके) काला निकेल सलफाइड अवक्षिप्त होता है।

यह तीन प्रकार का होता है—

(१) एलफा-निकेल सलफाइड, जो अम्लों में शीघ्र घुलता है।

(२) बीटा-निकेल सलफाइड, जो विशेष सान्द्रता के ऐसिड ($2N$ HCl) में घुलता है।

(३) गामा निकेल सलफाइड, जो अम्लों में विलेय नहीं है।

ताजा निकेल सलफाइड बहुत कुछ एलफा-जाति का है, पर यह शीघ्र गामा-जाति में परिणत हो जाता है।

इस आधार पर हम समझ सकते हैं कि यद्यपि निकेल सलफाइड आम्ल विलयनों में हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह से अवक्षिप्त नहीं होता, तथापि एक बार क्षारीय विलयन में अवक्षिप्त होने पर यह फिर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में नहीं घुलता। अवक्षेप को उबाल लिया जाय, तो यह अम्ल में शीघ्र अविलेय हो जाता है।

निकेल के कई सलफाइड, Ni_2S_3, Ni_3S_4, NiS_2, NiS_6, भी पाये जाते हैं।

निकेल कार्बोनिल—लोहे और कोबल्ट के समान निकेल धातु कार्बन एकौक्साइड के साथ कार्बोनिल यौगिक देती है। निकेल ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में ४००° तक गरम करने पर निकेल धातु मिलती है। यह ३०°–५०° पर कार्बनिक एकौक्साइड के योग से निकेल चतुःकार्बोनिल, $Ni(CO)_4$, देती है। यह नीरंग विषैला द्रव है जिसका क्वथनांक ४३° है। गरम करने पर यह विभक्त होकर निकेल धातु देता है।

निकेल धातु के बनाने की प्रक्रिया में मौंड-विधि का उल्लेख किया जा चुका है।

$Ni(CO)_4$ अणु में Ni^{++} के बाह्यतम कक्ष में कोई ऋणाणु नहीं हैं। कार्बन के बाह्यतम कक्ष में ४, और ऑक्सीजन के बाह्यतम कक्ष में ६ ऋणाणु हैं। अतः $Ni(CO)_4$ में ऋणाणुओं की संख्या = ० + (४ + ६) ४ = ४०। कुल ६ परमाणु हैं। अतः प्रत्येक के पूरे अष्टक के लिये सब ऋणाणुओं का योग = ६ × ८ = ७२। अतः संयोज्य बन्धनों की संख्या = ½(७२ – ४०) = १६।

इस प्रकार निकेल कार्बोनील का संगठन निम्न हुआ—

इसे इस प्रकार भी समझ सकते हैं—

कार्बन एकौक्साइड :C:::O: किसी भी धातु के एक परमाणु को २ ऋणाणु दे सकता है। निकेल परमाणु में २८ ऋणाणु है। क्रिप्टन में ३६ ऋणाणु हैं। इस स्थायी संगठन तक पहुँचने के लिये निकेल को ३६ – २८ = ८ ऋणाणु और चाहिये। यह ८ ऋणाणु स्पष्टतः कार्बन एकौक्साइड के चार अणुओं से प्राप्त हो सकते हैं, जैसा कि उपर्युक्त संगठन में चित्रित है।

लोहे की परमाणु संख्या २६ है। अतः क्रिप्टन तक पहुँचने के लिये इसे १० ऋणाणु (३६—२६) चाहिये। अतः इसके एक परमाणु से पांच कार्बन एकौक्साइड संयुक्त होंगे—$Fe(CO)_5$।

क्रोमियम की परमाणु संख्या २४ है, अतः क्रिप्टन तक पहुँचने के लिये इसे ३६ – २४ = १२ ऋणाणु चाहिये। अतः क्रोमियम कार्बोनिल $Cr(CO)_6$ हुआ।

अब कोबल्ट कार्बोनील, $Co_2(CO)_8$ को लें। कोबल्ट की परमाणु संख्या २७ है। दो कोबल्टों में इस प्रकार ५४ ऋणाणु हुये। दो क्रिप्टन परमाणुओं के लिये ७२ ऋणाणु चाहिये, अर्थात् क्रिप्टन रचना तक दोनों को पहुंचने के लिए ७२ – ५४ = १८ चाहिये, पर यदि दोनों क्रिप्टन परमाणु साथ साथ जुड़े हों तो १६। इसका अर्थ है, कि ८ कार्बन एकौक्साइड इसके कार्बोनिल में होंगे—

```
           CO            CO
  CO \     |             |
        Co—C—O—Co—CO
  CO /     |             |
           CO            CO
```

कोबल्ट और निकेल को अलग अलग करना—प्रयोग रसायन में कोबल्ट और निकेल में (१) पोटैसियम नाइट्राइट से, (२) पौटैसियम सायनाइड से, (३) सोडियम बाइकार्बोनेट और ब्रोमीन जल (पालित-परीक्षण) से, (४) बोरेक्स मणि बना कर और (५) द्विमेथिल ग्लाइ-ऑक्ज़ाइम से भेद कर सकते हैं—

द्विमेथिल ग्लाइऑक्ज़ाइम—निकेल लवणों के शिथिल या क्षारीय विलयनों में द्विमेथिल ग्लाइऑक्ज़ाइम डालने पर लाल सिंदूरी रंग का अवक्षेप आता है। निम्न यौगिक बनता है—

```
         CH3–C=NOH        CH3–C—N–OH    HO–N=C–CH3
             |                |        ↘    ↙   |
NiCl2 +      |        →       |         Ni      |
             |                |        ↗    ↖   |
         CH3–C=NOH        CH3–C–N→O     O←N=C–CH3
                                                   + 2HCl
```

पालित परीक्षण—कोबल्ट और निकेल सलफाइडों को सान्द्र हाइड्रो-

क्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट (२ - ४ रवे) के मिश्रण में गरम करके घोलो । अब विलयन को छान कर प्याली में उड़ा कर सुखा लो । सूखे क्लोराइडों को पानी में घोल कर सोडियम बाइकार्बोनेट आधिक्य में डालो । सोडियम कोबल्टोकार्बोनेट का गुलाबी अवक्षेप आवेगा जो ब्रोमीन जल मिलाने पर सेब के समान हरा रंग देगा ।

विलयन को गरम करो । अगर केवल कोबल्ट है, तो हरे रंग में परिवर्तन न होगा । पर यदि विलयन काला पड़ जाय (काला दर्पण आवे) तो समझना चाहिये कि निकेल भी उपस्थित है । निकेल लवण सोडियम बाइकार्बोनेट के साथ निकेल भास्म कार्बोनेट देता है जो ब्रोमीन के साथ गरम करने पर काला निकेल ऑक्साइड देता है ।

पोटैसियम सायनाइड के साथ प्रयोग—निकेल और कोबल्ट के मिश्रित सलफाइडों को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट के साथ गरम करके घोलो । विलयन को सुखा लो । अब पानी में घोल कर इसमें पोटैसियम सायनाइड का विलयन डालो । सायनाइड के आधिक्य में यह पोटैसियम कोबल्टोसायनाइड, $K_4Co(CN)_6$, देगा जो विलयन में रहेगा । यह और गरम करने पर पोटैसियम कोबल्टिसायनाइड, $K_3Co(CN)_6$, हो जायगा ।

इसी परिस्थिति में निकेल केवल लाल द्विगुण लवण, $Ni(CN)_2 . 2KCN$ या $K_2Ni(CN)_4 . H_2O$ देता है । यह ऐसिडों के योग से साधारण लवण बन जाता है । और कास्टिक सोडा के साथ गरम होने पर निकेल ऑक्साइड का काला अवक्षेप देता है ।

पोटैसियम नाइट्राइट से प्रयोग—पोटैसियम नाइट्राइट ऐसीटिक ऐसिड माध्यम में कोबल्ट लवण के साथ पीला अवक्षेप पोटैसियम कोबल्टि-नाइट्राइट, $K_3Co(NO_2)_6$, का देता है ।

निकेल के लवण इस परिस्थिति में केवल विलेय द्विगुण लवण, $Ni(NO_2)_2 . 4KNO_2$ देते हैं ।

बोरेक्स फुल्लिका से प्रयोग—कोबल्ट लवण बोरेक्स फुल्लिका के साथ गलाने पर नीले रंग की फुल्लिका देते हैं, पर निकेल के लवण अपचायक ज्वाला में धूसर रंग की फुल्लिका और उपचायक ज्वाला में गरम होने पर बैंजनी रंग की, पर ठंढे पड़ने पर भूरे रंग की फुल्लिका देते हैं ।

प्रश्न

१. कोबल्ट के कौन से अयस्क प्राप्त हैं, और इनसे कोबल्ट धातु कैसे तैयार करते हैं?

२. कोबल्ट लवणों की पहिचान कैसे की जाती है? इस संबंध में सायनाइड परीक्षण, पालित परीक्षण और बोरेक्स फुल्लिका परीक्षण दो।

३. सोडियम कोबल्टि-नाइट्राइट क्या है? इसका प्रयोग क्या है?

४. कोबल्ट सलफाइड और निकेल सलफाइड में क्या अन्तर है? दोनों के मिश्रणों की पहिचान कैसे करोगे?

५. निकेल कार्बोनिल क्या है? मौण्ड विधि में इसका क्या उपयोग है?

६. निकेल और ताम्र लवणों की तुलना करो।

७. निकेल के अयस्क से निकेल धातु कैसे तैयार करोगे? इससे बनी प्रमुख मिश्रधातुयें कौन कौन सी हैं?

८. कोबल्टैमिन पर सूक्ष्म लेख लिखो।

अध्याय २६

अष्टम समूह के तत्त्व—(३) प्लैटिनम वर्ग

[Platinum Group]

भारत के प्राचीन इतिहास में तो प्लैटिनम का उल्लेख नहीं आता, पर अन्य देशों में इसका इतिहास बहुत पुराना है। बर्थेलो (Berthelot) ने एक ऐसी मिश्रधातु का उल्लेख किया है जो प्लैटिनम, स्वर्ण और इरीडियम की बनी हुई थी और जो ईसा से ७ शताब्दी पूर्व थीबीज़ (Thebes) के चित्राक्षरों में प्रयुक्त हुई थी। सन् १६०० के निकट जूलियस स्केलिञ्जर (J. Scalinger) ने एक अगलय श्वेत धातु का उल्लेख किया। सन् १७४१ में चार्ल्स वुड (Wood) नामक खनिजवेत्ता इंगलैंड में पहली बार इस विचित्र धातु को ले गया, वहाँ इसके विवरण को पढ़ कर इंगलैंडवासियों का ध्यान इस ओर आकर्षित हुआ। साधारणतः इस नये युग में प्लैटिनम के आविष्कार का श्रेय कोई तो उल्लोआ (Ulloa) को देते हैं, जो स्पेन का माही था और जिसने दक्षिणी अमरीका में सन् १७३५ में एक ऐसी धातु पायी थी जो गलायी न जा सकी। ब्राउनरिंग (Brownrig) ने भी १७५० में इस धातु की अच्छी व्याख्या की थी। उल्लोआ, वुड, या ब्राउनरिंग किसी को भी इस प्रकार इसका "आविष्कारक" कहा जा सकता है।

ऐसा प्रतीत है कि प्लैटिनम सबसे पहले सन् १७५८ में गलाया जा सका, और १७७२ में पीट कर इसका पत्र खींच कर इसका तार बनाया जा सका। फिलाडेलफिया के राबर्ट हेयर (Hare) ने १८१० के लगभग "नलधौंकनी" (blowpipe) का आविष्कार किया, और ऑक्सि-हाइड्रोजन ज्वाला का उपयोग किया। इसकी सहायता से प्लैटिनम का गलाना सरल हो गया। सन् १८५६ में डेब्रे (Debrey) और डेविल (Deville) ने प्लैटिनम गलाने में चूने की मूषा का उपयोग किया।

इन दिनों प्लैटिनम वर्ग का केवल एक तत्त्व ही ज्ञात था, और यह प्लैटिनम दक्षिणी अमरीका से आता था। स्पेन के राज्य ने प्लैटिनम के देश में प्रवेश होने पर प्रतिबन्ध लगा दिया, क्योंकि लोग इसे सोने के सिक्कों में मिला देते थे। प्लैटिनम वर्ग का दूसरा तत्त्व सन् १८०३ में पता लगा। सन् १८१९ में यूराल पर्वतों में प्लैटिनम का पता चला। सन् १८२८ में रूस में प्लैटिनम के सिक्के बनने लगे, पर सन् १८४६ में इन सिक्कों का चलन बन्द कर दिया गया। उन दिनों प्लैटिनम का मूल्य बहुत कम था—इतना कम कि चाँदी के सिक्कों में इनकी मिलावट की जाती थी।

सन् १८०४ में रसायनज्ञों ने प्लैटिनम अयस्क घोलने पर जो काली मिट्टी बचती थी, उसकी परीक्षा आरंभ की। इसी वर्ष टेनेण्ट (Tennant) ने इसमें से दो तत्त्व प्राप्त किये। एक का नाम उसने "इरीडियम" रक्खा (इन्द्रधनुषी तत्त्व) क्योंकि यह अम्लों में घुल कर कई प्रकार के रंग देता था। दूसरे का नाम उसने "ऑसमियम" रक्खा (ग्रीक भाषा में इसका अर्थ बास या गन्ध है) क्योंकि इसके ऑक्साइड में विचित्र गन्ध थी।

ऑसमियम के आविष्कार के कुछ दिनों बाद ही वुल्लेस्टन (Wollaston) ने अमोनियम क्लोराइड द्वारा प्लैटिनम तत्त्व अवक्षिप्त करने के अनन्तर जो मातृद्रव बचा उसमें से एक नये तत्त्व की घोषणा की। इसका नाम "रोडियम" (गुलाबी) रक्खा, क्योंकि इसके लवणों के विलयन गुलाबी रंग के थे। वुल्लेस्टन ने प्लैटिनम तत्त्व के शोधन के समय सन् १८०३ में एक और तत्त्व पाया जिसका नाम उसने "पैलेडियम" रक्खा, इसे नये प्रकार की चाँदी समझा गया था। कोई इसे प्लैटिनम और पारे से युक्त संरस समझते थे। सन् १८०२ में एक उपग्रह "पैलेस" का पता चला था। पैलेडियम तत्त्व का नाम इसी उपग्रह के नाम पर रक्खा गया।

सन् १८२८ में ओसान (Osann) ने प्लैटिनम अयस्क में से एक और तत्त्व पाया। इसका नाम उसने रूस के ही दूसरे नाम रुथेनिया पर "रुथेनियम" रक्खा। संभवतः ओसान का घोषित यह तत्त्व तत्त्व न था संभवतः कुछ तत्त्वों का मिश्रण रहा हो। पर सन् १८४५ में क्लौस (Claus) ने वैसे ही अयस्कों में से निश्चयपूर्वक एक तत्त्व प्राप्त किया। इसका नाम उसने रुथेनियम ही दिया।

प्लैटिनम अयस्क—स्वर्ण के समान प्लैटिनम भी निष्क्रिय तत्त्व है, और यह मुक्तावस्था में प्रकृति में पाया जाता है। जिन अयस्कों में यह मुक्तावस्था में मिलता है, उनमें थोड़ा सा सोना, चाँदी, ताँबा, लोहा और निकेल भी मिले रहते हैं। प्लैटिनम वर्ग के तत्त्व दक्षिणी अमरीका, यूराल पर्वत, न्यू साउथवेल्स और उत्तरी केलिफ़ोर्निया की तटस्थ बालू में पाये जाते हैं। प्रकृति में इरिडोस्मिन (ऑसमियम + इरीडियम) मिश्रधातु और कहीं कहीं प्लैटिनम-इरीडियम मिश्रधातु भी पायी जाती हैं। कुछ निकेल के अयस्कों में (पेंटलैंडाइट) और ताम्र अयस्कों (टेट्राहेड्राइट) में भी यह तत्त्व पाये जाते हैं।

कुछ अयस्कों में प्लैटिनम यौगिक भी कुछ मिलते हैं जैसे स्पेरिलाइट (Sperrylite), जो $PtAs_2$ है, लोराइट, RuS_2 है ; कूपराइट $Pt(AsS)_2$ है।

अयस्कों में से प्लैटिनम तत्त्वों की प्राप्ति—प्लैटिनम तत्त्व काफी भारी होते हैं। (घनत्व १४–१९)। ये अचुम्बकीय हैं, अतः पहले तो कई बार पानी के साथ खलभलाने पर यह नीचे बैठ जाते हैं। चुम्बकीय क्षेत्र के प्रभाव से लोहा और निकेल दूर कर दिये जाते हैं। यदि इनमें स्वर्ण मिला

हो, तो पारे के साथ संरस बना कर इसे अलग कर देते हैं। सलफाइड अयस्कों के सान्द्रीकरण में उत्प्लावन विधि का भी उपयोग करते हैं।

इतना करने के अनन्तर प्लैटिनम वर्ग के तत्त्वों को आपस में अलग करना है। इसकी दो विधियाँ हैं—विलयन विधि और शुष्क विधि।

विलयन विधि—अयस्क को अम्लराज में घोलते हैं। अविलेय भाग में ऑसमियम-इरीडियम, बालू और ग्रेफाइट रहते हैं। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के आधिक्य की उपस्थिति में विलयन को सुखाते हैं। अब शेषांश को १५०° तक गरम करके नाइट्रिक ऐसिड निकाल देते हैं। ऐसा करने पर पैलेडियम पैलेडस अवस्था में परिवर्त्तित हो जाता है। अब शेषांश को पानी से खलभलाते हैं। विलयन में अमोनियम क्लोराइड का संतृप्त विलयन छोड़ने पर अमोनियम प्लैटिनि-क्लोराइड अवक्षिप्त हो जाता है। इसे छान, धो और तपा कर स्पंजी प्लैटिनम प्राप्त करते हैं।

शुष्क विधि—(डेविल-डेब्रे विधि) Deville's method—कच्ची धातु को क्षेपक भट्टी में गेलीना (PbS) और लिथार्ज (PbO) के साथ तपाते हैं। ऐसा करने पर सीसा धातु द्रवावस्था में मिलती है जिसमें प्लैटिनम धातु घुल कर मिश्र-धातुयें बनाती हैं। इरीडोस्मिन (इरीडियम-ऑसमियम) घुलती नहीं, तलैटी में बैठ जाती है। इसे अलग कर लेते हैं। प्लैटिनम-सीसा मिश्रधातु को खर्पर-विधि से प्रतिकृत करके प्लैटिनम अलग कर लेते हैं। इस प्रकार प्राप्त प्लैटिनम को फिर अम्लराज में घोलते हैं। फिर अमोनियम क्लोराइड से अवक्षिप्त करते हैं और अन्त में अवक्षेप को तपा कर विलयन विधि के समान स्पंजी प्लैटिनम प्राप्त कर लेते हैं।

प्लैटिनम वर्ग के तत्त्वों की पहिचान—यहाँ यह तो संभव नहीं है कि प्लैटिनम वर्ग के सभी तत्त्वों के पृथक्करण की विस्तृत विधि दी जा सके। नीचे की सारणी में कुछ तत्त्वों की पहिचान करने की विधि देते हैं—हम इन तत्त्वों के क्लोराइड मिश्रण से आरंभ करेंगे।

क्लोराइडों के विलयन को आम्ल करते हैं, फिर गरम करके H_2S से संतृप्त करते हैं। जो अवक्षेप आवे, उसे छान कर, धो कर पीले अमोनियम सलफ़ाइड से प्रभावित करते हैं।

छानने पर—

- **अवशेषांश**—इसमें Ru, Rh, Pd और Os के सलफ़ाइड हैं। इन्हें $KOH + KClO_3$ के साथ गलाते हैं। पानी से निष्कर्ष करने पर—
  - **अवशेषांश**—हाइड्रोजन के प्रवाह में तपाते हैं, HNO_3 से निष्कर्ष करते हैं। अविलेय भाग में Rh या Pd होते हैं। अम्लराज छोड़ने पर—
    - **अवशेषांश**—Rh (रोडियम)
    - **विलयन**-उड़ा कर सुखाते हैं। पानी में घोलने पर Na_2CO_3 से शिथिल करते और $Hg(CN)_2$ का विलयन डालते हैं। श्वेत अवक्षेप $Pd(CN)_2$ का आता है। (पैलेडियम)
  - **निस्यन्द**—Ru और Os इसे नाइट्रिक ऐसिड से शिथिल करके छानते हैं।
    - **अवक्षेप** काला। यह Ru का ऑक्साइड है। (रुथेनियम)
    - **निस्यन्द** नाइट्रिक ऐसिड के साथ स्रवित करने पर वाष्पशील OsO_4 प्राप्त होता है। (ऑसमियम)
- **निस्यन्द**—इसमें As, Sb, Sn, Pt, Ir, Au होते हैं। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से आम्ल करके अवक्षिप्त सलफाइडों को Na_2CO_3 और $NaNO_3$ के साथ गलाते हैं। पानी से निष्कर्ष करके As अलग कर देते हैं (आर्सेनेट घुलता है)। Zn और HCl से अपचित करके, HCl के साथ उबालते हैं। Sn निकल जाता है। धोकर नाइट्रिक और टारटेरिक ऐसिड के साथ Sb अलग करते हैं। शेषांश को तपाते हैं जिससे Ir अविलेय हो जाता है। हलके अम्लराज का योग करते हैं।
  - **अवशेषांश** Ir (इरीडियम)
  - **निस्यन्द**—अधिक अमोनियम क्लोराइड डाल कर वाष्प-ऊष्मक पर सुखाते हैं। एलकोहल मिला कर छानते हैं।
    - **अवशेषांश** Pt (प्लैटिनम)
    - **निस्यन्द**—$FeSO_4$ छोड़ने पर अवक्षेप-Au (स्वर्ण)

प्लैटिनम वर्ग की धातुओं के गुण—नीचे की सारणी में कुछ भौतिक गुण दिये जाते हैं।

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु-भार	द्रवणांक	क्वथनांक	घनत्व	आपेक्षिक ताप
४४	रुथेनियम	Ru	१०१·७	२४५०°	२५२०°	१२·१०	०·०६११
४५	रोडियम	Rh	१०२·९१	१९६६°	२५००°	१२·४०	०·०५८
४६	पैलेडियम	Pd	१०६·७	१५५३°	२२००°	१२·१	०·०५५५
७६	आॅसमियम	Os	१९०·२	२७००°	५३००°	२२·५०	०·०३११
७७	इरीडियम	Ir	१९३·१	२४४०°	४४००°	२२·४२१	०·०३२३
७८	प्लैटिनम	Pt	१९५·२३	१७७३·५°	४३००°	२१·४०	०·०३१९

इस वर्ग की समस्त धातुयें श्वेत हैं, और हवा में इन पर ज़ंग नहीं लगता। ये सभी धातुयें महीन चूर्ण की अवस्था में अथवा श्लैष (कोलाय-डीय) अवस्था में अच्छी उत्प्रेरक हैं। अम्लराज में रोडियम और इरीडियम नहीं घुलता। रुथेनियम धीरे धीरे घुलता है। शेष तीनों घुल जाते हैं। आॅसमियम घुल कर OsO_4 देता है जो वाष्पशील यौगिक है।

अकेले नाइट्रिक ऐसिड में केवल पैलेडियम घुलता है (जो चाँदी के समान है)। इस वर्ग के तत्त्वों में केवल पैलेडियम ही सलफ्यूरिक ऐसिड में घुलता है (धीरे धीरे घुल कर पैलेडस सलफेट, $PdSO_4$, बनता है)।

पोटैसियम नाइट्रेट और कॉस्टिक पोटाश के मिश्रण के साथ गलाने पर रुथेनियम तो हरा विलेय पदार्थ, पोटैसियम रुथेनेट, K_2RuO_4, देता है, आॅसमियम विलेय पोटैसियम आॅसमेट, K_2OsO_4, देता है। इरीडियम विलेय और अविलेय दोनों प्रकार के इरेडेट देता है। रोडियम और पैलेडियम केवल उपचित हो जाते हैं। प्लैटिनम पर थोड़ा सा प्रभाव पड़ता है।

लोहे, रुथेनियम और आॅसमियम की समानतायें—अष्टम समूह में ये तीनों तत्त्व एक ही सीध में हैं। अतः इनमें बहुत कुछ समानतायें भी हैं। इन तीनों तत्त्वों के द्विक्लोराइड, $धCl_2$, और त्रिक्लोराइड, $धCl_3$, बनते हैं। यद्यपि लोहा संकीर्ण क्लोरो-यौगिक नहीं बनाता (यद्यपि $FeCl_3.KCl$ को $KFeCl_4$ मान सकते हैं) पर रुथेनियम से क्लोरोरुथेनाइट, K_2RuCl_5, और आॅसमियम से क्लोरोआॅसमाइट, K_3OsCl_6, और क्लोरोआॅसमेट,

K_4OsCl_6, भी पाये जाते हैं। तीनों धातुओं में केवल धO_3 जाति के ऑक्साइड की समानता है। फेरोसायनाइड के समान रुथेनोसायनाइड, $K_4Ru(CN)_6$ और ऑसमोसायनाइड, $K_4Os(CN)_6$ भी मिलते हैं। ये तीनों समाकृतिक हैं। पर फेरिसायनाइड के समाकृतिक यौगिक रुथेनियम और ऑसमियम के नहीं पाये जाते।

कोबल्ट, रोडियम, और इरीडियम की समानतायें—ये तीनों तत्त्व एक सीध में हैं। कोबल्ट के स्थायी लवणों में इसकी संयोज्यता २ है, केवल कोबल्टि-नाइट्राइट और कोबल्टि-सायनाइड में संयोज्यता ३ है। पर रोडियम और इरीडियम के यौगिकों में संयोज्यता ३ है (जैसे क्लोराइड $CoCl_2$, $RhCl_3$ और $IrCl_3$) इनके द्विगुण हैलाइड ध$_3$ $RhCl_6$ और ध$_3$ $IrCl_6$ है। कोबल्ट के कुछ द्विगुण हैलाइड $NaCoF_3$ और $LiCoCl_4$ हैं। तीनों तत्त्वों के सेस्क्विऑक्साइड, ध$_2O_3$, और द्विऑक्साइड, धO_2, पाये जाते हैं, यद्यपि एकौक्साइड केवल कोबल्ट का ज्ञात है। द्विऑक्साइड की प्रकृति कुछ आम्ल है जिससे कोबल्टाइट, रोडाइट और इरीडाइट यौगिक भी बनते हैं। तीनों के सरल सलफेट, ध$_2SO_4$ के जाति के और फिटकरियाँ, K_2SO_4, ध$_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, रूप की प्राप्त हैं। द्विगुण सायनाइड, K_3ध$(CN)_6$ रूप के भी ज्ञात हैं, पर केवल कोबल्ट का कोबल्टोसायनाइड, $K_4Co(CN)_6$ भी मिलता है। तीनों के संकीर्ण नाइट्राइट, K_3ध$(NO_2)_6$ भी मिलते हैं—कोबल्टिनाइट्राइट, रोडिनाइट्राइट और इरडिनाइट्राइट। पोटैसियम कोबल्टि-, और रोडि-नाइट्राइट अविलेय हैं।

निकेल, पैलेडियम और प्लैटिनम में समानतायें—ये तीनों तत्त्व क्रमशः ताम्र, रजत और स्वर्ण से भी मिलते जुलते हैं। निकेल और प्लैटिनम धातुयें साधारण तापक्रम पर ही हाइड्रोजन का शोषण करती हैं। पर शोषण का यह गुण पैलेडियम में तो सबसे अधिक है—यह अपने आयतन का ८५० गुना आयतन हाइड्रोजन शोषण करता है। तीनों धातुओं के द्विक्लोराइड, धCl_2, ज्ञात हैं, पैलेडियम और प्लैटिनम के द्विगुण क्लोराइड, धा$_2$ धCl_4, भी पाये जाते हैं, पर निकेल के नहीं। पैलेडियम और प्लैटिनम के त्रिक्लोराइड और द्विगुण लवण, जैसे धा$_2$ धCl_5 और धा ध Cl_6 भी पाये जाते हैं। पर निकेल के ऐसे यौगिक नहीं बनते।

ये तीनों तत्त्व धO और धO_2 रूप के ऑक्साइड देते हैं। निकेल और प्लैटिनम के ध$_3O_4$ ऑक्साइड भी होते हैं, पर केवल प्लैटिनम का सेस्क्वि-

ऑक्साइड, Pt_2O_3, पाया जाता है। ये तीनों धातुयें अति महीन चूर्ण होने पर कार्बन एकौक्साइड गैस शोषित करती हैं, पर तीनों में केवल निकेल का कार्बोनील यौगिक बनता है। ये तीनों धातुयें द्विगुण सायनाइड K_2 ध $(CN)_4$, के रूप का देती हैं। निकेल और पैलेडियम लवण द्विमेथिल ग्लाइऔक्ज़ाइम से अवक्षेप देते हैं पर प्लैटिनम का अवक्षेप उबालने पर ही, और वह भी अपूर्ण आता है।

रुथेनियम

[Ruthenium]

दक्षिणी अफीका में जो ऑसमिरीडियम (Osmiridium) पाया जाता है। उसमें १५·५ प्रतिशत रुथेनियम भी होता है। इसमें से रुथेनियम पृथक् किया जाता है। यह देखने में प्लैटिनम सा लगता है, पर उसकी अपेक्षा अधिक कठोर और भंगुर है। ऑसमियम को छोड़ कर शेष सभी धातुओं की अपेक्षा यह अधिक अगल्य है। यह २.३° के (Kelvin) तापक्रम के नीचे अतिचालक (Superconductor) है, इस तापक्रम के नीचे इसकी अवरोधता शून्य हो जाती है। यह हाइड्रोजन का शोषण करता है।

रुथेनियम लवणों पर अपचायक पदार्थों के योग से श्लेष (कोलायडीय) रुथेनियम बना सकते हैं। अमोनियम क्लोररुथेनेट को तपाने पर रुथेनियम स्पंज तैयार होता है। रुथेनियम-यशद मिश्र धातु को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर विस्फोटक रुथेनियम तैयार होता है। हवा के प्रभाव में यह विस्फोटक है। बुन्सन का कहना है कि यह साधारण रुथेनियम का अस्थायी रूपान्तर है। स्थायी बनने के प्रयास में यह विस्फोट देता है।

हवा में रुथेनियम गलाये जाने पर यह ऑक्सीजन का शोषण करता है। ऑक्सीजन में गरम करने पर यह भूरा ऑक्साइड, RuO_2, देता है। ६००° के ऊपर कुछ चतुःऑक्साइड, RuO_4, भी बनता है। ऊँचे तापक्रम पर यह फ्लोरीन और क्लोरीन से भी संयुक्त होता है।

रुथेनियम अम्लराज में धीरे धीरे विलेय है। पोटैसियम हाइड्रौक्साइड और पोटैसियम नाइट्रेट के मिश्रण के साथ आसानी से गल कर रुथेनेट, K_2RuO_4, देता है। सोडियम परौक्साइड के साथ भी गलाया जा सकता है। सोडियम हाइपोक्लोराइट के साथ गलाने पर सोडियम रुथेनेट या चतुः-ऑक्साइड, RuO_4, देता है।

रुथेनियम के यौगिक प्लैटिनम यौगिकों से मिलते जुलते हैं। इसकी १ से ८ तक सभी संयोज्यतायें इन यौगिकों में पायी जाती हैं।

इसका चतुःऑक्साइड वाष्पशील है। इसमें ओज़ोन की सी गन्ध होती है। यह पीले मणिभों के रूप में (द्रवणांक२५°), और भूरे मणिभ के रूप में (द्रवणांक २७°) पाया जाता है।

रुथेनियम के तीन कार्बोनिल $Ru(CO)$, $Ru(CO)_5$ और $Ru(CO)_9$ मिलते हैं। इन में से पंचकार्बोनिल वाष्पशील द्रव है। यही सब से अधिक स्थायी है।

पोटैसियम नाइट्रोप्रशाइड के समान $K_2[Ru(CN)_5.NO].2H_2O$ यौगिक भी पाया गया है।

रुथेनियम के तीन क्लोराइड, $RuCl_2$, $RuCl$ और $RuCl_4.5H_2O$ पाये जाते हैं। इसका फ्लोराइड RF_5 है। इसके सलफाइड Ru_2S, RuS, और RuS_3 हैं। इसका सलफेट $Ru(SO_4)_2$ भी मिलता है। इसका संकीर्ण सायनाइड, $K_4Ru(CN)$ है।

रोडियम

[Rhodium]

प्लैटिनम वर्गीय धातुओं के सभी अयस्कों में रोडियम पाया जाता है। ब्रेज़िल के प्लैटिनिरीडियम मिश्रधातु में ६.८६ % रोडियम है। रोडियम की प्रकृति पूर्णतः भास्म है। यौगिकों में इसकी संयोज्यता अधिकतर तीन है।

इसके ऑक्साइड, Rh_2O_3, $RhO_2.2H_2O$, और RhO_3 पाये जाते हैं। स्थायी क्लोराइड, $RhCl_3$ है, जो पानी और अम्लों में अविलेय है। एक क्लोराइड, $RhCl_2$ भी पाया जाता है। त्रिक्लोराइड क्षार क्लोराइडों के साथ द्विगुण लवण, K_3RhCl_6 और K_2RhCl_5 भी बनाता है। ये संकीर्ण लवण नहीं प्रत्युत द्विगुण लवण ($3KCl, RhCl_3$) हैं। रोडियम का फ्लोराइड RhF_3 है।

रोडियम मध्यम रक्तताप पर गन्धक से युक्त होकर सलफाइड, RhS, देता है। सेस्क्वि सलफाइड, Rh_2S_3, शुष्क रोडियम क्लोराइड को हाइड्रोजन सलफाइड में ३६०° पर गरम करने से अथवा क्लोराइड के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर बनता है।

रोडियम का सलफेट $Rh_2(SO_4)$ भी ज्ञात है जो त्रिऑक्साइड को सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलने पर बनता है। यह फिटकरियाँ भी देता है।

रोडियम लवण अमोनिया के योग से कोबल्टैमिनों के समान रोडैमिन देते हैं—$[Rh(NH_3)_6]$ य$_2$; $[Rh(H_2O)(NH_3)_5]$ य$_3$ आदि।

$RhCl_3$ (लाल)

H_2S	अमोनियम सलफाइड	NaOH	KCl संतृप्त	KCNS	Zn
Rh_2S_3 भूराश्याम	Rh_2S_3 गहराभूरा अविलेय	$Rh(OH)_3$ पीला भूरा	K_2RhCl_5 लाल अवक्षेप	पीला रंग	रोडियम धातु,

पैलेडियम

[Palladium]

प्लैटिनम के साथ यह ०·५% या कम अयस्कों में पाया जाता है। यह श्वेत धातु है। पैलेडियम प्लैटिनम को अपेक्षा अधिक कठोर पर बहुत तन्य और घनवर्धनीय हैं। गरम करने पर यह मृदु पड़ जाता है। यह द्रवणांक (१५५३°) से नीचे ही उड़ने लगता है। इसकी वाष्पें हरी होती हैं।

पैलेडियम क्लोराइड को एक्रोलीन या हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट के साथ अपचित करके श्लैष या कोलायडीय पैलेडियम बनाते हैं। यह अच्छा उत्प्रेरक है। हाइड्रोजन परौक्साइड को शीघ्र विभक्त करता है। कोलायडीय विलय गैसों का शोषण बहुत करता है (६२६–२६५२ आयतन हाइड्रोजन तक)।

अमोनियम क्लोरोपैलेडेट, $(NH_4)_2PdCl_4$, को तपाकर पैलेडियम स्पञ्ज तैयार करते हैं। यह स्पंज २०° पर ६६१ आयतन हाइड्रोजन शोषण करता है। यह प्लैटिनम स्पंज से भी अच्छा उत्प्रेरक बताया जाता है।

पैलेडियम लवणों को सोडियम फॉर्मेट से अपचित करके पैलेडियम-श्याम बनाया जाता है। यह धातु और ऑक्साइड का मिश्रण है। यह भी हाइड्रोजन शोषण करता है। साधारण तापक्रम पर ३६ आयतन कार्बन एकौक्साइड का भी शोषण होता है।

पैलेडियम मध्यम रक्तताप पर ऑक्सीजन के साथ एकौक्साइड, PdO, देता है। ऊँचे तापक्रमों पर हैलोजनों के साथ $PdCl_2$, PdF_2, PdF_3 आदि

यौगिक देता है। गरम किये जाने पर गन्धक के साथ सलफाइड, PdS, देता है। सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड अथवा अम्लराज में पैलेडियम घुलता है।

पैलेडियम दो श्रेणियों के यौगिक देता है—पैलेडस जिसमें संयोज्यता २ है, और पैलेडिक, जिसमें संयोज्यता ४ है। इनमें से पैलेडस लवण अधिक स्थायी और प्रसिद्ध हैं जैसे क्लोराइड, $PdCl$; सलफाइड, PdS; सलफेट, $PdSO_4$; सायनाइड, $Pd(CN)_2$; और नाइट्रेट, $Pd(NO_3)_2$। क्लोराइड की कुछ प्रतिक्रियायें नीचे देते हैं—

$PdCl_2$ (भूरा-पीला)

H_2S	अमोनियम सलफाइड	NaOH	KCl संतृप्त	KI	KCN	KCNS	Zn
PdS भूरा-श्याम	PdS काला अविलेय	भास्म लवण आधिक्य में विलेय	K_2PdCl_4 लाल अवक्षेप	PdI_2 अवक्षिप्त	$Pd(CN)_2$ श्वेत आधिक्य अवक्षेप में विलेय	कुछ नहीं	Pd धातु

ऑसमियम, Os

[Osmium]

यह प्राकृतिक मिश्रधातु ऑसमिरीडियम से प्राप्त किया जाता है, इसमें २७·२ से ४५·६ प्रतिशत तक ऑसमियम होता है।

ऑसमियम-यशद मिश्रधातु को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर ऑसमियम धातु मणिभीय रूप में प्राप्त होती है। यह भंगुर, कठोर और सर्वाधिक घनत्व की है (इससे भारी और कोई धातु नहीं)। प्लैटिनम वर्ग की सब धातुओं से अधिक ऊँचा इसका द्रवणांक है।

पोटैसियम ऑसमेट, K_2OsO_4, के अपचयन से श्लेष (कोलायडीय) ऑसमियम प्राप्त होता है। यह अच्छा उत्प्रेरक है। असंतृप्त यौगिकों का यह हाइड्रोजनीकरण करता है। हाइड्रोजन द्वारा फॉरमेलडीहाइड को मेथिल एलकोहल में परिणत करता है।

ऑसमियम अकेला प्लैटिनम वर्ग का ऐसा तत्त्व है जो ऑक्सीजन से सीधे संयुक्त हो सकता है। यह भाप द्वारा अपचित होता है। ऑसमियम

चतुरौक्साइड, OsO_4, बनता है जिसमें दुर्गन्ध होती है। यह वाष्पशील है। यह पानी, एलकोहल, ईथर आदि में विलेय है।

आँसमियम धातु गरम होने पर फ्लोरीन और क्लोरीन से संयुक्त होकर क्लोराइड, $OsCl_4$ और फ्लोराइड OsF_4 देती है। दूसरे हैलाइड $OsCl_2$, $OsCl_3$, OsF_6 और OsF_8 हैं। चतुःक्लोराइड, $OsCl_4$, का ऊर्ध्वपातन भी किया जा सकता है।

आँसमियम चतुरौक्साइड, OsO_4 हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से निम्न प्रतिक्रिया देता है—

$$2OsO_4 + 12HCl = 2OsO + 6Cl_2 + 6H_2O$$

यह आँक्साइड द्विगुण लवण जैसे $OsO_4 . 2KOH$ और $OsO_4 . Ba(OH)_2$ भी बनाता है। इसी प्रकार सीज़ियम फ्लोराइड और रुबीडियम फ्लोराइड के साथ $OsO_4 . 2CsF$, और $OsO_4, 2RbF$ भी बनते हैं।

आँसमियम के सलफाइड OsS_2 और OsS_4 और सायनाइड, $Os(CN)_2$, भी ज्ञात हैं।

आँसमिल यौगिक जैसे पोटैसियम आँसमिल नाइट्राइट, $K_2[(OsO_2)(NO_2)_4]$ भी ज्ञात है।

आँसमियम चतुरौक्साइड को कॉस्टिक पोटाश में घोल कर ठंडे विलयन में अमोनिया प्रवाहित करने पर नारंगी रंग के रवे पोटैसियम आँसमियेमेट के प्राप्त होते हैं—

$$OsO_4 + KOH + NH_3 = K[OsO_3N] + 2H_2O$$

इसी प्रकार आँसमेट लवण, K_2OsO_4, भी बनते हैं।

आँसमियम क्लोराइड, $OsCl_4$ के साथ कुछ प्रतिक्रियायें नीचे दी जाती हैं—

$OsCl_4$ (पीला)

H_2S	अमोनियम सलफाइड	$NaOH$	NH_4OH गरम	संतृप्त NH_4Cl	KCl संतृप्त	Zn
OsS भूरा-श्याम	OsS गहरा अवक्षेप अविलेय	$OsO_2 . 2H_2O$ भूरा-लाल अवक्षेप	पीत भूरा	लाल अवक्षेप	भूरा अवक्षेप K_3OsCl_6	Os धातु,

इरीडियम, Ir

[Iridium]

यह दो प्राकृतिक मिश्रधातुओं से प्राप्त किया जाता है—**आँसमिरीडियम** और प्लैटिनिरीडियम से। पहले में २८–५८% इरीडियम होता है, और दूसरे में २७–७६% तक।

गला हुआ इरीडियम सफ़ेद होता है, कुछ नीली सी आभा होती है। यह कठोर और भंजनशील है। इसके तार नहीं खींचे जा सकते। शुद्ध धातुओं में यह सबसे कठोर है। पहले ऐसा माना जाता था, पर अब लोगों की यह धारणा है कि यह कठोरता अशुद्धियों के कारण है। शुद्ध धातु संभवतः घनवर्धनीय होगी।

इरीडियम-यशद मिश्रधातु को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर विस्फोटक (fulminating) इरीडियम प्राप्त होता है।

इरीडियम क्लोराइड को संरक्षक कोलायड की विद्यमानता में अपचित करने पर श्लेष (कोलायडीय) इरीडियम मिलता है। इसका रंग लाल से काला तक होता है। यह उत्प्रेरक है।

इरीडियम सेस्क्वि-ऑक्साइड को क्षारीय विलयन में घोल कर एलकोहल छोड़ने और उबालने पर इरीडियम-श्याम (iridium black) बनता है। यह धातु और ऑक्साइड का मिश्रण है।

रक्तताप पर इरीडियम चूर्ण हवा के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर ऑक्साइड IrO_2 या Ir_2O_3 देता है। गन्धक के साथ Ir_2S, फॉसफोरस के साथ Ir_2P भी ऊँचे तापक्रमों पर बनता है। अमोनियम क्लोरोइरिडेट और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से Ir_2S बनता है, और हाइड्रोजन सेलेनाइड के योग से Ir_2Se। फ्लोरीन (नवजात) इरीडियम के साथ फ्लोराइड, IrF_4 और क्लोरीन क्लोराइड, $IrCl_4$, देगी है। यह क्लोराइड अन्य क्लोराइडों के साथ द्विगुण लवण घ$_2$ $[IrCl_5]$, घ$_2$ $[IrCl_6]$ और घ $_3$ $[IrCl_6]$ देते हैं।

इरीडियम के यौगिकों में इसकी संयोज्यता २, ३, और ४ है। इरीडियम के स्थायी यौगिकों में संयोज्यता ३ और ४ है। इरीडियम क्लोराइड के उबलते आम्ल विलयन में बूँद बूँद करके कॉस्टिक पोटाश का विलयन डालने

पर द्विऑक्साइड IrO_2 और इसका हाइड्रेट $IrO_2 \cdot 2H_2O$ बनता है। हाइड्रेट नीला, और ऑक्साइड काला चूर्ण है।

इरीडियम का सेस्क्वि सलफेट, $Ir_2(SO_4)_3$, फिटकरियाँ भी देता है।

इरीडियम के संकीर्ण सायनाइड, पोटैसियम इरीडो-सायनाइड, $K_4[Ir(CN)_6]$, और स्थायी इरीडि-सायनाइड, $K_3[Ir(CN)_6]$, भी बनते हैं।

इरीडियम क्लोराइड के साथ कुछ प्रतिक्रियायें नीचे देते हैं—

$IrCl_4$

गहरा-भूरा

H_2S	अमोनियम सलफाइड	अमोनिया गरम	संतृप्त NH_4Cl	संतृप्त KCl	KI	Zn
Ir_2S_3	Ir_2S_3 आधिक्य में विलेय	चटक रंग	श्याम अवक्षेप	भूरा-लाल K_2IrCl_6 अवक्षेप	पीला रंग	Ir धातु

प्लैटिनम, Pt

[Platinum]

साधारण प्लैटिनम सान्द्र द्रव्यों में प्लैटिनम ६०–८६ प्रतिशत तक होता है, एवं ऑसमिरीडियम में २ से १० प्रतिशत तक।

प्लैटिनम अयस्क से प्लैटिनम धातु प्राप्त करने की शुष्क और विलयन विधियाँ इस अध्याय के आरंभ में दी जा चुकी हैं। यूराल से प्राप्त अयस्क में ७६·४% प्लैटिनम, ०·४०% स्वर्ण, ११·७% लोहा, ४·३% इरीडियम, ०·३% रोडियम, १·४% पैलेडियम, ४·१% ताँबा, ०·५% ऑसमिरीडियम और कुछ बालू होती है।

धातु कर्म—(१) नाइट (Knight)-विधि—सन् १८०० से यह विधि प्रचलित है। प्लैटिनम अयस्क को अम्लराज में घोलते थे; फिर संतृप्त अमोनियम क्लोराइड विलयन मिला कर अमोनियम क्लोरोप्लैटिनेट का अवक्षेप प्राप्त करते, और इसे सुखा एवं तपा कर घनवर्धनीय प्लैटिनम प्राप्त करते थे।

डेविल (Deville) विधि—इस विधि में अयस्क को चूरा करते हैं और पारे के साथ रगड़ कर सोने का संरस तैयार करते हैं। सोना इस प्रकार

अलग हो जाता है। अब जो अयस्क बचा उसे चूने की मूषा में चूने के साथ तपाते हैं। ऐसा करने पर गन्धक, फॉसफोरस, सीसा और लोहा—ये अशुद्धियाँ या तो उड़ जाती हैं या चूने में शोषित हो जाती हैं। इस प्रकार जो प्लैटिनम बच रहता है, उसमें ४·५ प्रतिशत के लगभग इरीडियम और रोडियम भी होते हैं।

विलयन विधि—सोने को पहले पारे के साथ संरस बना कर पृथक् कर लेते हैं। शेष बचे अयस्क को अम्लराज में घोलते हैं। विलयन को गरम करके उड़ाते हैं। सूखे पदार्थ को १२५° तक गरम करते हैं। ऐसा करने पर पैलेडियम और रोडियम के अविलेय क्लोराइड, $PdCl_2$ और $RhCl_2$, बन जाते हैं। पानी मिला कर इन्हें छान कर अलग कर लेते हैं। प्लैटिनिक क्लोराइड विलयन में रहता है। इसे आम्ल कर लेते हैं।

प्लैटिनम क्लोराइड के विलयन में संतृप्त अमोनियम क्लोराइड विलयन डालते हैं। ऐसा करने पर अमोनियम क्लोरोप्लैटिनेट का अवक्षेप आता है—

$$2NH_4Cl + PtCl_4 = (NH_4)_2 PtCl_6 \downarrow$$

इरीडियम का द्विगुण लवण $(NH_4)_2 IrCl_6$ भी बनता है, पर यह विलेय है। अवक्षेप को छान कर सुखा लेते हैं। इसे तपाने पर **स्पंजी प्लैटिनम** बनता है।

$$(NH_4)_2 PtCl_6 = 2NH_4Cl \uparrow + Pt + 2Cl_2 \uparrow$$

चूने की मूषा में ऑक्सीजन की उपस्थिति में गरम करके इसका फिर शोधन कर लिया जाता है।

प्लैटिनम के गुण—यह सफेद धातु है जिसका रंग चाँदी और वंग का सा है। इस वर्ग की अन्य धातुओं की अपेक्षा यह मृदु है। इसकी तन्यता और वर्धनीयता चाँदी और सोने के समान है। इसकी विद्युच्चालकता कम है, और ताप-प्रसार गुणक तो अन्य धातुओं की अपेक्षा बहुत ही कम है। इरीडियम से मिल कर इसकी कठोरता बढ़ जाती और तन्यता कम हो जाती है। द्रवणांक से नीचे तापक्रमों पर यह कुछ वाष्पशील भी है। प्लैटिनम अम्लराज में ही विलेय है।

प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस, (Platinised asbestos)—प्लैटिनम का महीन चूर्ण अच्छा उत्प्रेरक है। क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड में ऐसबेस्टस भिगो लिया जाय और फिर तपाया जाय, तो प्लैटिनम धातु के महीन कण ऐसबेस्टस पर जमा हो जाते हैं। इसे प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस कहते हैं।

ऐसबेस्टस को प्लैटिनिक क्लोराइड, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और अमोनियम क्लोराइड के विलयन में डुबो कर सोडियम फॉरमेट से अपचित करने पर भी प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस बन सकता है।

इसका उपयोग उत्प्रेरण में होता है। इसके गरम पृष्ठ पर अमोनिया का उपचयन हो सकता है।

स्पंजी प्लैटिनम (Spongy pltainum)—अमोनियम क्लोरोप्लैटिनेट को धीरे धीरे गरम करने पर रन्ध्रमय धूसर वर्ण का हलका सा पदार्थ बनता है। इसे स्पंजी प्लैटिनम कहते हैं। विस्तृत पृष्ठ होने के कारण यह उत्प्रेरण के काम का अच्छा है। यह हाइड्रोजन शीघ्र शोषण करता है। हाइड्रोजन शोषण करने के अनन्तर यह हवा में रख दिया जाय तो हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का योग इस तीव्रता से होता है, कि यह दमकने लगता है। डोबराइनर (Doebreiner) ने इस सिद्धान्त पर स्वतः जलने वाला दीप बनाया।

विस्फोटक प्लैटिनम (Fulminating platinum)—यदि प्लैटिनम को पिघले हुये जस्ते के आधिक्य में घोला जाय, और फिर इसे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय जिससे जस्ता घुल जाय, तो जो प्लैटिनम बनता है वह विस्फोटक प्लैटिनम कहलाता है। यह समस्त प्रतिक्रियायें हवा के ऑक्सीजन की विद्यमानता में करनी चाहिये। यह प्लैटिनम क्यों विस्फोटक है, यह कहना कठिन है। संभवतः यह प्लैटिनम का अस्थायी रूपान्तर है। जब यह स्थायी रूपान्तर में परिणत होता है, तो शक्ति विस्फोट के साथ मुक्त होती है।

प्लैटिनम श्याम (Platinum black)—जब प्लैटिनम और ताँबे (या जस्ते) से बनी मिश्रधातु नाइट्रिक ऐसिड से प्रतिकृत की जाती है, तो नवजात हाइड्रोजन प्लैटिनम लवण को अपचित करता है। यह काले चूर्ण के रूप में बैठ जाता है। इसे प्लैटिनम-श्याम कहते हैं।

प्लैटिनिक क्लोराइड को फॉर्मेलडीहाइड के साथ अपचित करके भी इसे बना सकते हैं। एलकोहल या हाइड्रेज़ीन हाइड्रेट से भी अपचित कर सकते हैं।

प्लैटिनम-श्याम स्पंजी प्लैटिनम से अधिक हाइड्रोजन शोषण करता है (लगभग १६० आयतन)। यह ६० आयतन कार्बन एकौक्साइड का भी शोषण करता है।

प्लैटिनम-श्याम अनेक उत्प्रेरण-प्रतिक्रियाओं में काम आता है। हाइड्रोजन और ऑक्सीजन दोनों गैसें इसकी उपस्थिति से विस्फोट के साथ

प्रतिकृत होती हैं। ग्लूकोज़ की उपस्थिति में यह नाइट्रिक ऐसिड को अमोनिया में अपचित करता है, पोटैसियम क्लोरेट या परक्लोरेट को क्लोराइड में और पोटैसियम आयोडेट को आयोडाइड में।

श्लैष या कोलायडीय प्लैटिनम (Colloidal platinum)—यह या तो ब्रेडिग (Bredig) विधि से पानी में प्लैटिनम तारों के बीच में विद्युत्-चाप स्थापित करके तैयार किया जाता है, अथवा इसे सोडियम लाइसलबेट (lysalbate) के समान संरक्षण कोलायड की उपस्थिति में प्लैटिनिक क्लोराइड के विलयन को हाइड्रेज़ीन हाइड्रेट या ईथर में घुले फॉसफोरस द्वारा अपचित करके तैयार करते हैं।

प्लैटिनम पत्र (Foil)—तप्त प्लैटिनम के महीन पत्रों में होकर हाइड्रोजन आरपार निकल जाता है, पर मेथेन, नाइट्रोज़न, ऑक्सीजन, हीलियम और आर्गन गैसें आरपार नहीं जा सकतीं।

प्लैटिनम के प्रति विष—प्लैटिनम पर अम्लों और क्षारों का प्रभाव नहीं पड़ता। २५०° पर सलफ्यूरिक ऐसिड इसे थोड़ा सा घोलता है। पर प्लैटिनम की मूषा में क्षार और सोडियम एवं पोटैसियम नाइट्रेट नहीं गलाने चाहिये, क्योंकि ये प्लैटिनम का कुछ उपचयन कर देते हैं। प्लैटिनम को पोटैसियम सायनाइड भी खा जाता है। दहकते हुये कोयले के संसर्ग में प्लैटिनम भंगुर हो जाता है। रक्त ताप पर आर्सेनिक और फॉसफोरस भी इसे शीघ्र खा जाते हैं। अतः प्लैटिनम तार से परीक्षा करते समय ध्यान रखना चाहिये कि लवण-मिश्रण में आर्सेनिक तो नहीं है।

प्लैटिनम मूषाओं या तारों को धुएँदार ज्वाला में नहीं गरम करना चाहिये। और न इन मूषाओं में छन्ना कागज सहित मेगनीशियम पायरो-फॉसफेट, $Mg_2P_2O_7$, को ही गरम करना चाहिये। छन्ने कागज का कार्बन पायरोफॉसफेट का अपचयन करके फॉसफोरस मुक्त करेगा जो प्लैटिनम को गला देगा। मूषा के पेंदे में छेद हो जायँगे।

प्लैटिनम पात्रों की सफाई—प्लैटिनम की कटोरी या मूषा को नम जान्तव कोयले से रगड़ कर साफ करना उचित है। पोटैसियम बाइसलफेट गला कर भी मूषा साफ की जा सकती है।

प्लैटिनम ऑक्साइड—प्लैटिनम स्पंज या प्लैटिनम के महीन पत्र गरम करने पर ऑक्सीजन से संयुक्त होकर प्लैटिनम एकौक्साइड, PtO, देते हैं। यह ऑक्साइड अम्लों में घुल कर प्लैटिनस लवण देता है—

$$PtO + 2HCl = PtCl_2 + H_2O$$

इसे गरम करने पर प्लैटिनम धातु और द्विऑक्साइड, PtO_2, मिलता है—

$$2PtO = PtO_2 + Pt$$

प्लैटिनम क्लोराइड के गरम विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ने पर हाइड्रेटित एकौक्साइड, $PtO. 2H_2O$, का अवक्षेप आता है—

$$PtCl_2 + Na_2CO_3 + 2H_2O = PtO. 2H_2O + 2NaCl + CO_2$$

यह शीघ्र उपचित हो जाता है ताजा अवक्षेप अम्लों में शीघ्र घुलता है पर कार्बन द्विऑक्साइड के वातावरण में सुखाये जाने पर यह अविलेय हो जाता है।

प्लैटिनम त्रिक्लोराइड, $PtCl_3$, के विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ने पर भूरा अवक्षेप हाइड्रेटित प्लैटिनम सेस्क्विऑक्साइड, Pt_2O_3, का आता है।

प्लैटिनम चतुःक्लोराइड, $PtCl_4$, को कॉस्टिक सोडा के आधिक्य के साथ उबालें, और फिर ऐसीटिक ऐसिड से शिथिल करें, तो अवक्षेप आता है। इसे १००° पर सुखालें, तो प्लैटिनम द्विऑक्साइड, PtO_2, मिलेगा। यह स्थायी पदार्थ है। जोरों से तपाने पर यह कुछ ऑक्सीजन दे डालता है और कुछ धातु मिलती है। इसकी प्रकृति आम्ल है। इसे कभी कभी षट् हाइड्रौक्सि-प्लैटिनिक ऐसिड भी कहते हैं। यह पोटाश क्षार में घुल कर पोटैसियम षट् हाइड्रौक्सि-प्लैटिनेट, $K_2Pt(OH)_6$, देता है।

पोटैसियम षट् हाइड्रौक्सि प्लैटिनेट के विलयन के विद्युत् विच्छेदन से (प्लैटिनम ध्रुवद्वार लेने पर) प्लैटिनम त्रिऑक्साइड, PtO_3, मिलता है। यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय पर नाइट्रिक ऐसिड में अविलेय है।

प्लैटिनम हैलाइड—५००°-६००° तापक्रम पर प्लैटिनम और फ्लोरीन के योग से प्लैटिनम फ्लोराइड, PtF_2 और PtF_4, दोनों बनते हैं।

प्लैटिनम के तीन क्लोराइड, $PtCl_2$, $PtCl_3$ और $PtCl_4$ पाये जाते हैं।

(क) प्लैटिनम-श्याम को ३६०° पर क्लोरीन् में गरम करने पर प्लैटिनम द्विक्लोराइड या प्लैटिनस क्लोराइड, $PtCl_2$, बनता है। क्लोरोप्लैटिनस ऐसिड, H_2PtCl_4, को १००° तक गरम करने पर भी यह बनता है। यह पानी में अविलेय है, पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर क्लोरोप्लैटिनस

$$PtCl_2 + 2HCl = H_2PtCl_4$$

इस ऐसिड के लवण स्थायी और महत्त्व के हैं। वे अधिकतर क्लोरो-प्लैटिनेटों को पोटैसियम ऑक्ज़ेलेट से अपचित करके बनाये जाते हैं।

$$K_2PtCl_6 + K_2C_2O_4 = K_2PtCl_4 + 2KCl + 2CO_2$$

क्लोरोप्लेटिनाइट पानी में घुल कर लाल विलयन देते हैं। सीसा, चाँदी, पारा और थैलियम के क्लोरोप्लैटिनाइट पानी में बहुत ही कम घुलते हैं।

(ख) प्लैटिनम चतुःक्लोराइड को शुष्क क्लोरीन में ३६०° तक गरम करके प्लैटिनम त्रिक्लोराइड, $PtCl_3$, बनता है। यह उबलते पानी में शीघ्र घुल जाता है पर देर तक उबालने पर इसका उदविच्छेदन भी होता है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह द्विक्लोराइड और चतुःक्लोराइड दोनों देता है।

$$2PtCl_3 = PtCl_2 + PtCl_4$$

(ग) क्लोरोप्लैटिनक ऐसिड को क्लोरीन या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रवाह में गरम करने पर प्लैटिनम चतुःक्लोराइड या प्लैटिनिक क्लोराइड, $PtCl_4$, बनता है। यह लाल भूरे रंग का होता है। हवा में खुले रख छोड़ने पर यह नमी सोख लेता है और चटक पीले रंग का हो जाता है। यह गरम पानी में काफी विलेय है। इसका यह विलयन इतना आम्ल होता है कि कार्बोनेटों से कार्बन द्विऑक्साइड निकालता है। यह विलयन पोटैसियम आयोडाइड के साथ आयोडीन देता है।

$$PtCl_4 + 4KI = PtI_2 + I_2 + 4KCl$$

इस प्रतिक्रिया के आधार पर प्लैटिनम का अनुमापन (titration) किया जा सकता है।

(घ) क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड, H_2PtCl_6—यह प्लैटिनम को अम्लराज में या सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट के मिश्रण में गरम करके घोलने पर बनता है। यह प्लैटिनम-स्पंज को क्लोरीन की उपस्थिति में सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में भी घोलने पर बनता है। प्लैटिनम-श्याम हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और हाइड्रोजन परौक्साइड में घोल कर भी इसे बना सकते हैं।

इसके विलयनों को सुखाने पर $H_2PtCl_6.6H_2O$ के मणिभ मिलते

हैं। यह विलयन काफी प्रबल अम्ल है, और क्षारों के योग से क्लोर-प्लैटिनेट, $ध_2 PtCl_6$, देता है। इन क्लोरोप्लैटिनेटों में पोटैसियम और अमोनियम लवण अधिक महत्व के हैं। दोनों देखने में एक से हैं, दोनों के मणिभ समाकृतिक हैं, और दोनों पानी में कठिनता से घुलते हैं।

अमोनियम लवण $(NH_4)_2 PtCl_6$ प्लैटिनम स्पंज बनाने के काम आता है।

प्लैटिनम के ब्रोमाइड और आयोडाइड $Pt य_2$, $Pt य_3$, $Pt य_4$ और $H_2 Pt य_6$ के समान बनते हैं (य=Cl या Br)। ये सब क्लोराइडों के समान हैं।

प्लैटिनम सलफाइड—प्लैटिनम-स्पंज या प्लैटिनम का महीन चूर्ण गन्धक के साथ गरम किये जाने पर प्लैटिनम एक-सलफाइड, PtS, देता है। क्लोरोप्लैटिनाइट के क्षारीय विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर भी यह बनता है।

यदि प्लैटिनिक क्लोराइड, $PtCl_4$, के गरम विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित किया जाय, तो **प्लैटिनम द्विसलफाइड**, PtS_2, का काला अवक्षेप आवेगा। यह हवा के ऑक्सीजन का शोषण करके ऑक्सि-सलफाइड, PtOS. य H_2O, बन जाता है। द्विसलफाइड क्षार और अम्लों में बहुत ही कम घुलता है।

सलफाइडों को तपाने पर प्लैटिनम धातु रह जाती है, और गन्धक उड़ जाता है।

प्लैटिनम सलफेट, $Pt(SO_4)_2$—प्लैटिनम स्पंज गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में धीरे धीरे घुल कर प्लैटिनम सलफेट देता है।

अन्य लवण—प्लैटिनम सेलेनियम से संयुक्त होकर **सेलेनाइड**, PtSe; टेल्यूरियम के योग से **टेल्यूराइड**, $PtTe_2$ और फॉसफोरस के साथ कई फॉसफाइडों PtP_2, PtP, Pt_3P_5 का मिश्रण देता है।

प्लैटिनम आर्सेनाइड, Pt_2As_3 प्रकृति में स्पेरिलाइट के रूप में पाया जाता है।

प्लैटिनम क्लोराइड २५०° पर कार्बन एकौक्साइड के साथ संयुक्त होकर कई **कार्बोनील**, $PtCl_2.2CO$; $2PtCl_2.3CO$ और $PtCl_2.CO$ देता है। कार्बन एकौक्साइड और क्लोरीन की तुल्याणुक मात्रायें प्लैटिनम

स्पंज पर २४०° पर प्रवाहित करने पर भी ये कार्बोनिल यौगिक बनते हैं। शुद्ध $PtCl_2.CO$ के रवे पीले होते हैं। इनका द्रवणांक १९५° है। इसका अणु सम्भवतः द्विगुण है जिसकी रचना निम्न प्रकार की है—

Cl ↘ Pt ← Cl → Pt ← Cl
Cl ↗ Pt ← Cl → Pt ← CO

प्लैटिनम के संकीर्ण यौगिक—प्लैटिनम के अनेक संकीर्ण यौगिक पाये जाते हैं जैसे **प्लैटिनो-नाइट्राइट**, $K_2Pt(NO_2)_4$ (जो पोटैसियम क्लोरोप्लैटिनाइट और पोटैसियम नाइट्राइट के योग से बनता है।); प्लैटिनोसायनाइड, $K_2Pt(CN)_4$ और बहुत से प्लैटिनैमिन यौगिक।

क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड में बेराइटा जल और हाइड्रोसायनिक ऐसिड छोड़ कर मिश्रण को गरम करें, और फिर गंधक द्विऑक्साइड तब तक प्रवाहित करें, कि विलयन नीरंग हो जाय, तो **बेरियम प्लैटिनोसायनाइड** $BaPt(CN)_4.H_2O$, बनता है। बेरियम सलफेट का जो अवक्षेप आता है, उसे छान कर अलग कर देते हैं, और बेरियम प्लैटिनोसायनाइड के मणिभ प्राप्त करते हैं। इसका उपयोग एक्सरश्मि प्रदर्शक दमकने वाले पर्दे बनाने में होता है।

प्लैटिनोसायनाइड बहुधा दो प्रकार के पाये जाते हैं। ये दोनों रेखा-गणितीय समाकृतिक हैं। प्लैटिनम की योजक या सवर्गसंख्या (Coordination number) ६ है अतः प्लैटिनो सायनाइड में ४ सायनाइड मूलों के अतिरिक्त पानी के दो अणु भी संयुक्त माने जा सकते हैं—

$$K_2Pt(CN)_4 \rightleftharpoons 2K^+ + Pt(CN)_4^{--}$$

$$Pt(CN)_4^{--} + 2H_2O \rightleftharpoons Pt[(CN)_4.2H_2O]^{--}$$

Cis (अनु-आकृति) Trans (प्रति-आकृति)

यहाँ चित्र में प्लैटिनोसायनाइड की अनु और प्रति दोनों समाकृतियों को व्यक्त किया गया है।

प्लैटिनैमिन (Platinammines)—कोबल्टैमिनों के समान अनेक प्लैटिनैमिन भी ज्ञात हैं। ये दो वर्ग की हैं—एक तो वे जो प्लैटिनस क्लोराइड, $PtCl_2$, से बनी हैं, और दूसरी प्लैटिनक क्लोराइड, $PtCl_4$, से।

संकीर्ण यौगिक	संकीर्ण मूल की संयोज्यता	सूत्र	प्रतिशत क्लोरीन आयनित
१. चतुः एमिनो प्लेटिनस क्लोराइड	२	$[Pt(NH_3)_4]^{++}\ Cl_2^{--}$	१००
२. क्लोरो त्रिएमिनो–प्लैटिनस क्लोराइड	१	$[Pt(NH_3)_3Cl]^{+}\ Cl^{-}$	५०
३. द्विक्लोरो-द्विएमिनो–प्लैटिनम	०	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^{\circ}$	०
४. पोटैसियम त्रिक्लोरो–प्लैटिनो एमिन	–१	$K^{+}\ [Pt(NH_3)\ Cl_3]^{-}$	०,१K
५. पोटैसियम प्लैटिनोक्लोराइड	–२	$K_2^{++}\ [PtCl_4]^{--}$	०,२K

इन्हें हम निम्न प्रकार चित्रित करते हैं—

(१) $\left[\begin{matrix}H_3N \\ H_3N\end{matrix} > Pt < \begin{matrix}NH_3 \\ NH_3\end{matrix}\right]^{++} + 2Cl^{-}$ ... क्लोरीन शत प्रतिशत आयनित। विद्युत्-चालकता अत्यधिक। रजत नाइट्रेट से सम्पूर्ण क्लोरीन अवक्षिप्त।

(२) $\left[\begin{matrix}H_3N \\ H_3N\end{matrix} > \quad < \begin{matrix}Cl \\ NH_3\end{matrix}\right]^{+} + Cl^{-}$ ... क्लोरीन ५०% आयनित। विद्युत् चालकता १ली की अपेक्षा कम। रजत नाइट्रेट से आधा क्लोरीन अवक्षिप्त।

(३) $\left[\begin{matrix}H_3N \\ H_3N\end{matrix} > Pt < \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right]^{\circ}$ ... कुछ भी क्लोरीन नहीं आयनित। विलयन चालक नहीं। रजतनाइट्रेट से अवक्षेप नहीं।

(४) $K^{+} + \left[\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix} > Pt < \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right]^{-}$ दूसरे के समान ही चालक, पर रजत नाइट्रेट से अवक्षेप नहीं।

(५) $2K^{+} + \left[\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix} > Pt < \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right]^{--}$ अत्यधिक चालक। प्लैटिनम और सम्पूर्ण क्लोरीन ऋणआयन का अंश। रजत नाइट्रेट से अवक्षेप नहीं।

प्लैटिनिक क्लोराइड संबंधी एमिन

संकीर्ण यौगिक	संयोज्यता संकीर्ण मूल की	सूत्र	प्रतिशत क्लोरीन आयनित	चालकता μ १०००
१. षडैमिनो प्लैटिनिक क्लोराइड	+४	$[Pt(NH_3)_6]^{++++} + 4Cl^-$	१००	५२३
२. क्लोरो पंच-एमिनो ,,	+३	$[Pt(NH_3)_5Cl]^{+++} + 3Cl^-$	७५	४०४
३. द्विक्लोरो चतुःएमिनो ,,	+२	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{++} + 2Cl^-$	५०	२२९
४. त्रिक्लोरो त्रिएमिनो ,,	+१	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+} + Cl^-$	२५	९७
५. चतुः क्लोरो द्विएमिनो प्लैटिनम	०	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]^{\circ}$	०	०
६. पोटैसियम पंचक्लोरो प्लैटिनो एमिन	−१	$K^+ + [Pt(NH_3)Cl_5]^-$	०,१K⁺ आयन	१०८
७. पोटैसियम प्लैटिनि-क्लोराइड	−२	$2K^+ + [PtCl_6]^{--}$	०,२K⁺ आयन	२५६

इन्हें निम्न प्रकार चित्रित करते हैं—

(१) $$\left[\begin{array}{ccc} H_3N & & NH_3 \\ H_3N & Pt & NH_3 \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right]^{++++} + 4Cl^-$$

(२) $$\left[\begin{array}{ccc} H_3N & & NH_3 \\ H_3N & Pt & NH_3 \\ H_3N & & Cl \end{array}\right]^{+++} + 3Cl^-$$

(३) $$\left[\begin{array}{ccc} H_3N & & Cl \\ H_3N & Pt & NH_3 \\ H_3N & & Cl \end{array}\right]^{++} + 2Cl^-$$

(४) $$\left[\begin{array}{ccc} H_3N & & Cl \\ H_3N & Pt & Cl \\ H_3N & & Cl \end{array}\right]^{+} + Cl^-$$

(५) $$\left[\begin{array}{ccc} H_3N & & Cl \\ H_3N & Pt & Cl \\ Cl & & Cl \end{array}\right]^{\circ}$$

(६) $$K^+ + \left[\begin{array}{ccc} H_3N & & Cl \\ Cl & Pt & Cl \\ Cl & & Cl \end{array}\right]^{-}$$

(७) $$2K^+ + \left[\begin{array}{ccc} Cl & & Cl \\ Cl & Pt & Cl \\ Cl & & Cl \end{array}\right]^{--}$$

प्रश्न

१. प्लैटिनम वर्ग की धातुओं की विशेषतायें लिखो।

२. प्लैटिनम धातु अयस्कों में से कैसे तैयार करते हैं ?

३. क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड, श्लैष (कोलायडीय) प्लैटिनम, प्लैटिनम स्पंज और प्लैटिनम-श्याम क्या है ? इन्हें कैसे तैयार करते हैं ?

४. प्लैटिनम धातु के प्रति विष कौन कौन सी चीज़ें हैं ? प्लैटिनम के बर्तन कैसे साफ करोगे ?

५. प्लैटिनम के प्रमुख यौगिक कैसे तैयार करोगे ?

६. प्लैटिनैमिन पर सूक्ष्म टिप्पणी लिखो।

७. आॅसमियम धातु और इसके कुछ यौगिकों का उल्लेख करो।

अध्याय २७

शून्य समूह के तत्त्व

वायु की निष्क्रिय गैसें

[Inert Gases of Atmosphere]

मैंडलीफ के प्रारम्भिक आवर्त्त-संविभाग में कोई शून्य समूह न था। बाद को लॉर्ड रेले (Rayleigh) और सर विलयम रैमज़े (Sir William Ramsay) ने वायुमंडल में से कई ऐसी निष्क्रिय गैसें प्राप्त कीं, जो तत्त्व थीं, और जिन्हें उस समय के संविभाग में कोई स्थान नहीं दिया जा सकता था। रैमज़े का ध्यान तत्काल इस ओर गया कि प्रबल धनात्मक तत्त्व सोडियम, पोटैसियम और प्रबल ऋणात्मक तत्त्व फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोम्मीन आदि के बीच में कोई ऐसा समूह होना चाहिये जिसके तत्त्व न ऋणात्मक हों और न धनात्मक। नये आविष्कृत तत्त्व हीलियम, आर्गन आदि इसी प्रकार के थे जिनकी संयोज्यता न तो धन थी, न ऋण। ये तत्त्व वस्तुतः किसी अन्य तत्त्व से संयुक्त होकर कोई यौगिक न बनाते थे। इस समूह के तत्त्वों की संयोज्यता शून्य मानी जा सकती है। इस आधार पर मैंडलीफ के संविभाग में एक नया समूह सम्मिलित किया गया जिसका नाम "शून्य समूह" पड़ा।

प्रथम समूह और सप्तम समूह की अपेक्षा से शून्य समूह निम्न प्रकार स्थित है—

धनात्मक एक-संयोज्य +१	शून्य समूह ०	ऋणात्मक एक संयोज्य −१
१ हाइड्रोजन १·००८	—	
३ लीथियम ६·९४	२ हीलियम ४·००३	१ हाइड्रोजन
११ सोडियम २३·००	१० नेऑन २०·१८३	९ फ्लोरीन १९·००
१९ पोटैसियम ३९·७०	१८ आर्गन ३९·९४४	१७ क्लोरीन ३५·४५
३७ रुबीडियम ८५·४८	३६ क्रिप्टन ८३·७	३५ ब्रोमीन ७९·९
५५ सीज़ियम १३२·९१	५४ ज़ीनन १३१·३	५३ आयोडीन १२६·९
८७ फ्रान्सियम २२३	८६ निटन (रेडन) २२२	८५ एस्टेटीन २१४

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—शून्य समूह के तत्त्वों की यह विशेषता है कि इसकी बाह्यतम परिधि पर पूरे ८ ऋणाणु हैं। बोर और बरी (Bohr and Bury) के सिद्धान्त के अनुसार बाह्यतम परिधि पर कभी १२ से अधिक ऋणाणु नहीं हो सकते। हीलियम तत्त्व में एक ही परिधि है और पहली परिधि पर २ से अधिक परमाणु नहीं हो सकते।

	परिधि	१ K	२ L	३ M	४ N	५ O	६ P
२	हीलियम	२					
१०	नेओन	२	८				
१८	आर्गन	२	८	८			
३६	क्रिप्टन	२	८	१८	८		
५४	ज़ीनन	२	८	१८	१८	८	
८६	निटन	२	८	१८	३२	१८	८

प्रत्येक परिधि के सब ऋणाणु एक स्थिति में नहीं होते। किसी भी परिधि के पहले दो ऋणाणु s स्थिति में कहे जाते हैं, इनके आगे के ६ ऋणाणु p स्थिति में होते हैं, फिर और आगे के १० ऋणाणु d- स्थिति में और शेष आगे के १४ ऋणाणु f- स्थिति में कहे जाते हैं। इस आधार पर इन तत्त्वों का ऋणाणु उपक्रम निम्न प्रकार चित्रित किया जा सकता है।

२—हीलियम (He)—$१s^{२}$.

१०—नेओन (Ne)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}$.

१८—आर्गन (A)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}$.

३६—क्रिप्टन (Kr)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}$.

५४—ज़ीनन (Xe)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ५s^{२}. ५p^{६}$.

८६—रेडन (Rn)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ४f^{१४}. ५s^{२}. ५p^{६}. ५d^{१०}. ६s^{२}. ६p^{६}$

अन्तिम परिधि के ऋणाणु ही संयोज्यता प्रदर्शित करते हैं। अन्तिम परिधि की संतृप्तता ८-ऋणाणुओं के ग्रहण कर लेने पर हो जाती है, अतः इन तत्त्वों में ऐसी पूर्णता प्राप्त हो गयी है, कि ये किसी भी अन्य तत्त्व के साथ-यौगिक नहीं बना पाते। इसी भाव को दूसरे शब्दों में इस प्रकार प्रकट किया

जा सकता है कि इन तत्त्वों की संयोज्यता "शून्य" है। इसीलिये तत्त्वों के इस समूह को "शून्य समूह" कहते हैं।

शून्य समूह के तत्त्वों के भौतिक गुण— नीचे की सारणी में शून्य समूह के इन तत्त्वों के भौतिक गुण दिये जाते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	सामान्य घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	चरम तापक्रम	स$_द$/स$_अ$ = गामा
२	हीलियम	He	४·००	०·१७८६	–२७२°	–२६८·८३°	-२६७·६°	१·६५२
१०	नेऑन	Ne	२०·२	०·६००२	–२४८·५२°	–२४५·६२°	-२२८·७०	१·६४२
१८	आर्गन	A	३६·८	१·७८१८	–१८६·६°	–१८५·८४°	-१२२·४०	१·६५
३६	क्रिप्टन	Kr	८२·६२	३·७०८	-१५७°	–१५१·७°	–६२°	१·६८६
५४	ज़ीनन	Xe	१३०·२	५·८५१	-१११·५°	–१०६·६°	+ १६·६°	१·६६६
८६	रेडन (निटन)	Rn (Nt)	२२२·४	६·६७	–७१°	–६२°	+१०४·५°	—

शून्य समूह की गैसें एक-परमाणुक हैं—हाइड्रोजन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, क्लोरीन आदि गैस-तत्त्वों के प्रत्येक अणु में तत्त्व के दो परमाणु है। इन्हें द्विपरमाणुक गैस कहते हैं। अतः इनका अणुभार परमाणुभार का दुगुना है। इनके अणुओं को H_2, N_2, O_2, Cl_2 आदि लिखते हैं।

हीलियम, नेऑन, आर्गन आदि गैसें इस बात में भिन्न हैं। इनके एक अणु में एक ही परमाणु है। अतः इनका परमाणुभार और अणुभार अलग अलग नहीं हैं।

कोई गैस एक-परमाणुक है, द्विपरमाणुक या बहु-परमाणुक, इसका पता स्थिर दाब पर आपेक्षिक ताप (स$_द$) और स्थिर आयतन पर आपेक्षिक ताप (स$_अ$) के अनुपात से (स$_द$/स$_अ$) से चल जाता है।

गैसों के गत्यर्थक सिद्धान्त के आधार पर

$$\text{दाब} \times \text{आयतन} = \text{द} \times \text{अ} = \frac{२}{३} \text{ गत्यर्थक शक्ति} = \text{र ता} (\text{र} = \text{गैस स्थिरांक})$$

= २ केलॉरी प्रतिग्राम अणु। ता = परम तापक्रम

$$\text{गत्यर्थक शक्ति} = \frac{३}{२} \text{ र ता}$$

∴ स्थिर आयतन पर आपेक्षिक ताप = $\frac{\text{गत्यर्थक शक्ति}}{\text{ता}} = \frac{३}{२} \times २$ केलॉरी
= ३ केलॉरी

स्थिर दाब और स्थिर आयतन के आपेक्षिक तापों, $स_द$ और $स_अ$ में अन्तर केवल उतनी शक्ति का है, जो गैस को द दाब पर $अ_१$ आयतन से $अ_२$ आयतन में प्रसारित करने के लिये चाहिये। यदि स्थिर दाब द हो और गैस का $ता_१$ तापक्रम पर आयतन $अ_१$ और $ता_२$ पर आयतन $अ_२$ हो तो, प्रसार में उत्पन्न शक्ति के लिये---

$$\text{शक्ति} = द\,अ_२ — द\,अ_१ = र\,ता_२ — र\,ता_१$$

$$\therefore द\,(अ_२ — अ_१) = र\,(ता_२ — त_१)$$

$$\therefore \text{आपेक्षिक तापों का अन्तर, } स_द — स_अ = \frac{\text{शक्ति}}{\text{तापक्रम-वृद्धि}} = \frac{र(ता_२ — त_१)}{ता_२ — त_१}$$

= र = २ केलॉरी।

अब क्योंकि $स_अ$ = ३ केलॉरी

और $स_द — स_अ$ = २ केलॉरी

∴ $स_द$ = २ + ३ = ५ केलॉरी।

$$\therefore \frac{स_द}{स_अ} = \frac{\text{स्थिर दाब पर आपेक्षिक ताप}}{\text{स्थिर आयतन पर आपेक्षिक ताप}} = \frac{५}{३} = १\cdot६६.$$

इस प्रकार आदर्श एक-परमाणुक गैस में $स_द / स_अ$ = १·६६ हुआ करता है।

यदि गैस एक-परमाणुक नहीं है, तो गैसों को जो ताप दिया जाता है उसके कुछ अंश का उपयोग गैस के परमाणुओं की परस्पर-दूरियों को बदलने में, एवं उनकी सापेक्ष भ्रमणशीलता में अन्तर लाने में, हो जायगा, इसलिये $स_द$ केवल ५ केलॉरी न रहेगा और न $स_अ$ केवल ३ केलॉरी। मान लीजिये कि यह अन्तर दोनों में 'श' केलॉरी हो गया। तो

$$\frac{स_द}{स_अ} = \frac{५ + श}{३ + श} = १\cdot६६ \text{ से कम कोई मात्रा।}$$

यह देखा गया है द्विपरमाणुक गैसों के लिये श = २ केलॉरी,

अतः $\frac{स_द}{स_अ} = \frac{५+२}{३+२} = \frac{७}{५} = १.४$

और त्रिपरमाणुक गैसों के लिये श = ४ केलॉरी;

अतः $\frac{स_द}{स_अ} = \frac{५+४}{३+४} = \frac{९}{७} = १.३$

अतः यदि हम किसी विधि से किसी गैस के लिये $स_द / स_अ$ = गामा निष्पत्ति निकाल लें, तो हम जान सकते हैं कि गैस एक-परमाणुक है या बहुपरमाणुक,

ध्वनि के वेग के आधार पर गामा $\left(= \frac{स_द}{स_अ}\right)$ का मान निकालना—यदि गैस में ध्वनि का वेग, व, हो तो

$$व = \sqrt{गामा \frac{द}{घ}} \quad \ldots (१)$$

द गैस का दाब है, घ = घनत्व, और गामा = $\frac{स_द}{स_अ}$

कुण्ड (Kundt) की नली में गैस भर के लाइकोपोडियम चूर्ण का प्रयोग करके हम आसानी से ध्वनि का वेग निकाल सकते हैं। अतः इसके आधार पर गामा का मान मालूम हो सकता है। समीकरण (१) से—

$$गामा = \frac{व^2 . घ}{द}$$

यदि गामा का मान १.६६ के निकट हो, तो हम समझ सकते हैं कि गैस एकपरमाणुक है, यदि १.४ के निकट हो तो द्विपरमाणुक, और १.३ के निकट हो तो त्रिपरमाणुक और इससे भी कम हो तो बहुपरमाणुक है।

ऊपर दी गयी सारणी में हीलियम, नेऑन, आर्गन, क्रिप्टन, ज़ीनन इन सब गैसों के लिये गामा = $\frac{स_द}{स_अ}$ का मान १.६५ और १.६८ के बीच में है।

अतः यह स्पष्ट है कि ये गैसें एकपरमाणुक हैं।

तुलना के लिये कुछ गैसों के गामा के मान नीचे दिये जाते हैं (१५° पर)-

एकपरमाणुक	द्विपरमाणुक	त्रिपरमाणुक	बहुपरमाणुक
हीलियम १·६५२	O_2 १·३९६	CO_2 १·३०२	NH_3 १·३१
आर्गन १·६५	N_2 १·४०५	N_2O १·३००	C_2H_4 १·२५
क्रिप्टन १·६६	H_2 १·४०८	H_2S १·३४	
	HCl १·४००	H_2O १·३०६	

क्या शून्य समूह के तत्त्वों के यौगिक कोई नहीं बनते ?—साधारण दृष्टि से तो ठीक है कि शून्य समूह के तत्त्वों की संयोज्यता शून्य है, अतः न तो यह धातुओं के से यौगिक देंगे, और न अधातुओं के से। पर जिस तरह से संयोज्य शक्ति का पूरा उपयोग होने के अनन्तर भी कैलसियम क्लोराइड, $CaCl_2$, या बेरियम क्लोराइड, या ताम्र सलफेट कई प्रकार के हाइड्रेट, $CaCl_2 . 6H_2O$, $BaCl_2 . 2H_2O$, $CuSO_4 . 5H_2O$ आदि, देते हैं उसी प्रकार के हाइड्रेट क्या हीलियम, आर्गन आदि गैसें दे सकती हैं ?

यह ठीक है कि विद्युत् संयोज्य या सहसंयोज्य यौगिक इन निष्क्रिय गैसों के नहीं बनाये जा सकते, पर इनकी निष्क्रियता इतनी अधिक नहीं है जितनी समझी जाती है, इनमें से कई गैसें पानी के अणुओं के साथ हाइड्रेट ($6H_2O$) बनाती हैं। नीचे तापक्रमों पर यदि इन गैसों के वातावरण में कुछ पानी की भाप प्रविष्ट करा दी जाय तो ये हाइड्रेट बनते हैं। कई हाइड्रेट ठोस पाये गये हैं। इनके विभाजन तापक्रम निम्न प्रकार हैं—

आर्गन हाइड्रेट	$A . 6H_2O$	−२४·८°
क्रिप्टन हाइड्रेट	$Kr . 6H_2O$	−३६·२°
ज़ीनन हाइड्रेट	$Xe . 6H_2O$	−०°

ज़ीनन हाइड्रेट तो २३·५ वायुमंडल दाब पर +२३·५° तक स्थायी है।

ऋणाणु-प्रहार (electron bombardment) द्वारा अथवा विद्युत् विसर्ग द्वारा हीलियम को पारे, आयोडीन, गन्धक और फॉसफोरस के साथ संयुक्त कराने का प्रयत्न किया गया है, और कहा जाता है कि इनके हीलाइड (helide) बन सके हैं। हीलियम के वातावरण में टंग्सटन के विद्युत् विभाजन से बूमर (Boomer) ने एक टंग्सटन हीलाइड, WHe_2, प्राप्त किया, और इसी प्रकार मैनले (Manley) ने पारे के हीलाइड, HgHe, और $HgHe_{10}$, प्राप्त किये। पर संभवतः ये निश्चित यौगिक नहीं हैं। केवल पारे के पृष्ठ पर शोषित हीलियम पदार्थ ही हों। मौरिसन

(Morrison) को बिसमथ हीलाइड भी मिला। मास-स्पेक्ट्रोग्राफि से हाइड्रोजन हीलाइड HeH^+ और HeH_2^+ की संभावना भी प्रकट हुई।

बूथ और विलसन (Booth and Wilson) ने १६३५ में बोरन त्रिक्लोराइड-आर्गन यौगिक का अध्ययन कला-नियम के अनुसार किया। बोरन त्रिक्लोराइड कई ऐसे आणविक यौगिक बनाता है जिसमें बोरन परमाणु ग्राहक (acceptor) का काम करता है और दूसरे किसी यौगिक का कोई परमाणु ऋणाणु के दायक (donor) का काम करता है। इस प्रकार बोरन त्रिक्लोराइड के हाइड्रोजन सलफाइड और द्विमेथिल ईथर के साथ निम्न यौगिक बनते हैं—

$$H_2S \rightarrow BF_3 \quad \text{और} \quad (CH_3)_2O \rightarrow BF_3$$

बूथ और विलसन ने आर्गन-और बोरन त्रिक्लोराइड के योग से भी ऐसे ही यौगिक प्राप्त किये।

$$A \rightarrow BF_3, \quad F_3B \leftarrow A \rightarrow BF_3, \quad F_3B \leftarrow \underset{\displaystyle BF_3}{\underset{\downarrow}{A}} \rightarrow BF_3$$

कुछ वर्ष हुए (१६४०) निकिटिन (Nickitin) ने ज़ीनन और फीनोल का एक यौगिक $He. 2C_6H_5OH$ तैयार किया।

निष्क्रिय गैसों की खोज का इतिहास—बहुत दिनों से साधारणतः यह माना जाता रहा है कि वायुमंडल की हवा में नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, कार्बन द्विऑक्साइड, पानी की भाप, और सूक्ष्मांशों में नाइट्रोजन के ऑक्साइड सड़न से पैदा हुई अमोनिया और धूल के कण होते हैं।

कैवेंडिश का प्रयोग—सन् १७८५ में कैवेण्डिश (Cavendish) ने प्रयोगों द्वारा यह सिद्ध करने का प्रयत्न किया कि वायुमंडल के किसी स्थान से भी नाइट्रोजन क्यों न प्राप्त किया जाय, वह सदा एक-सा ही होगा। इन प्रयोगों में उसने यह देखा कि यदि वायु के समस्त नाइट्रोजन को ऑक्सीजन के साथ बिजली की चिनगारी द्वारा संयुक्त करा दिया जाय, और नाइट्रोजन ऑक्साइड गैसों को पोटैसियम पंचसलफाइड अथवा कॉस्टिक पोटाश के ऊपर शोषित करा लिया जाय, तो सदा हवा का कुछ अंश (छोटा सा बुलबुला) रह जाता है। उसने कई बार प्रयोग किये, पर सदा उसे संपूर्ण हवा का १/१२० वाँ भाग ऐसा मिला जो किसी भी पदार्थ से संयुक्त नहीं होता। इस संबंध में कैवेण्डिश ने निम्न शब्द लिखे—

"हमारे वायुमंडल की फ्लोजिस्टिकेटित हवा का यदि कोई अंश ऐसा

है, जो इसके शेष अंश से भिन्न है, और जो नाइट्रस ऐसिड में परिणत नहीं किया जा सकता, तो निस्संदेह हम यह कह सकते हैं कि यह अंश पूर्ण के १/१२० वें भाग से अधिक नहीं है।" (फ्लोजिस्टिकेटित हवा का नाम आजकल नाइट्रोजन है)।

कैवेण्डिश के इन वाक्यों के महत्त्व की ओर लोगों ने १०० वर्ष तक ध्यान न दिया। उन्होंने यह जानने का प्रयत्न नहीं किया कि यह १/१२० वाँ भाग है क्या!

लार्ड रेले के प्रयोग—सन् १८९४ की बात है कि लार्ड रेले ने नाइट्रोजन के घनत्व को यथार्थता से मापने का प्रयत्न किया। उसके प्रयोगों में त्रुटि ०·०१ प्रतिशत से अधिक नहीं हो सकती थी। उसने कई स्थानों के वायुमंडल के नाइट्रोजनों को लिया और घनत्व निकाले। उसने विभिन्न रासायनिक विधियों से नाइट्रोजन तैयार किये, (नाइट्रोजन के ऑक्साइडों से या अमोनिया से)। उसने यह देखा कि हवा से प्राप्त नाइट्रोजन के घनत्व में और रासायनिक विधि से प्राप्त नाइट्रोजन के घनत्व में ०·४७ प्रतिशत का अन्तर है। हवा का नाइट्रोजन कुछ अधिक भारी है।

निम्न अंकों से लार्ड रेले के प्रयोगों पुष्टि होती है। काँच के एक गोले में नाइट्रोजन की तौल निम्न प्रकार निकली—

नाइट्रिक ऑक्साइड से प्राप्त नाइट्रोजन...२·३०००८ ग्राम
नाइट्रस ऑक्साइड से प्राप्त नाइट्रोजन...२·२९९०४ "
अमोनियम नाइट्राइट से प्राप्त नाइट्रोजन...२·२९८६९ "
औसत...२·२९९२७ "
वायुमंडल से प्राप्त नाइट्रोजन २·३१०१६ "
दोनों में अन्तर...०·०१०८९ "
प्रतिशत अन्तर... ०·४७% "

लार्ड रेले को जब यह निश्चय हो गया कि यह ०·४७% का अन्तर प्रयोग की त्रुटि का अन्तर नहीं हो सकता, तो उसका ध्यान कैवेण्डिश के उस प्रयोग की ओर गया जिसका उल्लेख ऊपर किया गया है। रेले ने कैवेण्डिश का प्रयोग दोहराया। उसने हवा को कास्टिक पोटाश विलयन में प्रवाहित किया, इस प्रकार कार्बन द्विऑक्साइड गैस अलग हो गयी। फिर हवा को फॉसफोरस पंचौक्साइड पर प्रवाहित करके शुष्क किया। फिर इसके नाइट्रोजन और ऑक्साइड को रक्त तप्त ताँबे और मैगनीशियम के ऊपर प्रवाहित करके अलग किया—

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$
$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

इस प्रकार रैले को थोड़ी सी नयी गैस मिली। यह गैस ऐसी थी जो न तो तप्त धातुओं से शोषित होती थी, न यह ताम्र ऑक्साइड, कॉस्टिक पोटाश, पोटैसियम परमैंगनेट, सोडियम परौक्साइड, फॉसफ़ोरस आदि के साथ प्रतिक्रिया करती थी। विद्युत् चाप का भी इस पर प्रभाव नहीं पड़ा। रैले ने इसके स्पैक्ट्रम (रश्मिचित्र) की परीक्षा की। यह स्पैक्ट्रम नाइट्रोजन के स्पैक्ट्रम से भिन्न निकला।

रैले के इन प्रयोगों में विलियम रैमज़े (William Ramsay) ने सहयोग दिया। इस नयी गैस की निष्क्रियता देख कर रैमजे ने १८६४-६५ में इस गैस का नाम आर्गन रक्खा क्योंकि ग्रीक भाषा में इस शब्द का अर्थ आलसी या निष्क्रिय है। रैमजे ने इसी नयी गैस का वाष्प घनत्व निकाला— यह २० के लगभग था। अतः उसने इस गैस का अणुभार ४० के निकट समझा। नाइट्रोजन और ऑक्सीजन की अपेक्षा यह अणुभार ऊँचा है, और इसी लिये रैले को हवा में से प्राप्त नाइट्रोजन रासायनिक नाइट्रोजन से कुछ अधिक भारी मिला था।

हीलियम की खोज—इधर रैमजे और रैले को आर्गन नामक एक नये तत्त्व का पता चला, उधर दूसरी ओर कई स्रोतों से एक नये तत्त्व के अस्तित्व की संभावना प्रकट होने लगी।

(क) १८ अगस्त, १८६८, की घटना है कि भारतवर्ष में पूर्ण सूर्य्य ग्रहण पड़ा। इस सूर्य्य से वर्ण मंडल के रश्मिचित्र (स्पैक्ट्रम) की अच्छी तरह परीक्षा की गयी। यह देखा गया कि रश्मिचित्र में एक नयी पीली रेखा है, जो सोडियम की परिचित रेखाओं, D_1 और D_2, से भिन्न है। जानसेन (Janssen) ने इस रेखा का नाम D_3 रक्खा। यह रेखा पृथ्वी पर प्राप्त किसी भी तत्त्व से सम्बन्धित नहीं की जा सकती थी, इस आधार पर फ्रैंकलैंड (Frankland) और लॉकयर (Lockyer) ने यह प्रस्ताव किया कि यह किसी एक ऐसे तत्त्व के कारण है, जो पृथ्वी पर तो नहीं है, पर सूर्य में अवश्य है। इन व्यक्तियों ने इसका नाम हीलियम रक्खा क्योंकि ग्रीक भाषा में हीलिओस शब्द का अर्थ सूर्य्य है।

(ख) आर्गन की खोज के अनन्तर, रैमज़े की यह इच्छा हुई कि पता चले कि आर्गन हवा में ही है, या और कहीं से भी मिल सकता है। उसका ऐसा

विचार था कि संभवतः यह कुछ खनिजों में भी हो। सन् १८६४ में मायर्स (Miers) ने उसे सलाह रेडियोऐक्टिव क्षेत्र से प्राप्त यूरेनाइट या क्लीवाइट खनिजों की परीक्षा करने की दी। ये खनिज गरम किये जाने पर एक गैस देते रहे हैं जिसे हिल्लेब्राण्ड (Hillebrand) ने १८८८ में नाइट्रोजन समझा था। यह गैस नाइट्रोजन के समान ही निष्क्रिय थी। आश्चर्य की बात यह है, कि हिल्लेब्राण्ड के एक सहयोगी ने यह प्रस्ताव भी किया था कि संभवतः यह गैस कोई नया पदार्थ हो पर किसी ने उसके प्रस्ताव को महत्व न दिया। यदि हिल्लेब्राण्ड अपने सहयोगी की बात मान लेता, तो उसे एक नये तत्त्व के आविष्कार का श्रेय मिल जाता।

अस्तु, रैमज़े और ट्रैवर्स (Travers) ने क्लीवाइट खनिज की परीक्षा आरंभ की। उन्होंने खनिज को शून्य में अकेले गरम किया। अन्य प्रयोगों में उन्होंने इसी खनिज को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ भी गरम किया। दोनों प्रकार से ही जो गैस मिली, उसका २० प्रतिशत अंश उन्होंने कॉस्टिक पोटाश

चित्र १३६—सर विलियम रैमज़े

के विलयन के ऊपर विद्युत् चिनगारी वाली विधि से दूर कर दिया। शेष जो गैस मिली, उसकी परीक्षा आरंभ हुई। ये वे दिन थे जब विलियम क्रूक्स (Crookes) ने अपने स्पेक्ट्रोस्कोप नामक यंत्र को पूर्ण किया था। क्रूक्स रश्मिचित्र के विश्लेषण में विशेषज्ञ माना जाता था। रैमजे, और ट्रैवर्स ने इस अवशिष्ट गैस को क्रूक्स के पास परीक्षण के लिये भेजा। क्रूक्स ने यह देखा कि इस गैस के रश्मिचित्र में अन्य कुछ रेखाओं के साथ साथ एक वह भी D_3 रेखा है, जिसे जानसन ने सूर्य्य के वर्णमण्डल में पाया था।

रैमज़े ने इस गैस का वाष्पघनत्व निकाला जो १·९९ के लगभग निकला, जिसके आधार पर अणुभार ४ के निकट मालूम हुआ। सन् १८९७ में रैमज़े और ट्रैवर्स ने आंशिक अभिसारण विधि (diffusion) से इस नयी गैस से हलका भाग पृथक् करने में सफलता पायी थी। और उसने यह भी देखा कि अधिक प्रयत्न करने पर भी यह शेष हलका भाग विभिन्न अंशों में पृथक् नहीं किया जा सकता। जो थोड़ा भारी भाग आरंभ में मिला था, वह आर्गन का था।

इस प्रकार रैमज़े और ट्रैवर्स ने यह सिद्ध कर दिया कि क्लीवाइट खनिज में से निकलने वाली गैसों में से एक गैस वही है, जो सूर्य्य के वर्णमंडल में थी, और यह गैस इतनी हलकी है, कि इसका अणुभार ४ है। क्लीवाइट की इस गैस का नाम भी हीलियम रक्खा गया। रैमज़े ने अपने आविष्कार की प्रथम सार्वजनिक घोषणा २७ मार्च १८९५ को वृटिश कैमिकल सोसायटी के वार्षिक अधिवेशन में की।

क्लीवाइट (Clevite) से प्राप्त गैस के रश्मिचित्र में वे सब रेखायें मिलीं (१) जो आर्गन में थीं, (२) एक वह पीली रेखा मिली जो सोडियम की D_1 और D_2 से भिन्न थी, और जानसन की D_3 रेखा से मिलती जुलती थी; (३) कुछ अन्य रेखायें भी थीं जिनमें से एक हरित-नील भाग में बहुत अच्छी तरह से स्पष्ट थी।

वायुमंडल से प्राप्त आर्गन में क्लीवाइट से प्राप्त आर्गन रेखाओं के अतिरिक्त कासनी-भाग में तीन रेखायें और थीं। ये रेखायें क्लीवाइट वाली गैस के रश्मिचित्र में या तो थी ही नहीं, या बहुत हलकी सी थीं। इससे रैमज़े ने अनुमान किया कि हवा में आर्गन के साथ कुछ अन्य गैसें भी बहुत सूक्ष्म अंश में विद्यमान हैं।

अन्य गैसों की खोज का इतिहास—हीलियम और आर्गन की खोज के अनन्तर यह प्रश्न उठा कि मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में इन्हें कहां स्थान दिया जाय। सन् १८६६ में जूलियट थॉमसन (Juliot Thomson) ने प्रस्ताव किया कि इनके लिये एक नया शून्य समूह बनाना चाहिये। उसकी ऐसी धारणा थी कि शून्य समूह में ६ तत्त्व होंगे जिनके परमाणुभार ४, २०, ३६, ८४, १३२ और २१२ के निकट होने चाहिये।

रैमज़े और ट्रैवर्स को आर्गन और हीलियम दोनों ही हवा में मिले, अतः उन्हें यह भी विश्वास हो चला कि हवा में ही शेष चारों तत्त्व भी मिलेंगे।

उन्होंने १८ लीटर के करीब आर्गन तैयार किया, और इसे उन्होंने द्रव-वायु की सहायता से द्रवीभूत किया। उन्हें यह विश्वास था कि इस द्रव आर्गन में ही शेष तत्त्व होने चाहिये। द्रव आर्गन का विभिन्न दाबों के भीतर आंशिक वाष्पीकरण किया गया। सन् १८६८ में उन्होंने आर्गन में से दूसरा तत्त्व पृथक् किया। नवीन होने के कारण उन्होंने इसका नाम नेओन रक्खा। इसका रश्मिचित्र भी लिया जो आर्गन के रश्मिचित्र से भिन्न था। इसका वाष्पघनत्व १०·१ था, अतः अणुभार २०·२ के निकट हुआ।

ऊपर जैसा कहा जा चुका है, रैमज़े ने ध्वनि वेग के आधार पर यह निश्चित कर दिया कि ये गैसें एक-परमाणुक हैं। अतः इनके परमाणुभार भी ४ (हीलियम), ४० (आर्गन) और २०·२ (नेओन) के लगभग हुए।

तीन तत्त्वों के अन्वेषणों से प्रोत्साहित होकर रैमज़े और उसके सहयोगियों ने शेष तत्त्वों के लिए प्रयास आरंभ किया। अबकी उन्होंने बहुत ही द्रव वायु (३० लीटर) का आंशिक वाष्पीकरण किया। बड़े परिश्रम के अनन्तर उन्हें एक तत्त्व और मिला। इसका रश्मिचित्र पहले की गैसों के रश्मिचित्र से भिन्न था। इसका नाम उसने क्रिप्टन रक्खा (क्रिप्टोस का अर्थ छिपा हुआ)। इसका परमाणुभार ८३ के निकट निकला। द्रव वायु में से ही एक दूसरा तत्त्व ज़ीनन मिला। ज़ीनन शब्द का अर्थ "अपरिचित" है। इसका परमाणुभार १३० के निकट मिला। इस प्रकार सन् १८६४ से १८६८ के बीच में सर विलियम रैमज़े की प्रखर कुशलता के प्रमाण-स्वरूप पूरा एक समूह का समूह आविष्कृत हो गया।

निष्क्रिय गैसों का पृथक्करण—निष्क्रिय गैसें या तो वायुमंडल में से

प्राप्त की जाती हैं, या खनिजों में से। वायुमंडल में इन गैसों का अनुपात निम्न प्रकार है—

आर्गन	१ भाग	१०७	भाग हवा	में
नेओन	१ भाग	५५,०००	,,	,,
हीलियम	१ भाग	१८५,०००	,,	,,
क्रिप्टन	१ भाग	२००,०००	,,	,,
ज़ीनन	१ भाग	१७,०००,०००	,,	,,

ऐसे खनिजों में से जिनके पास रेडियमधर्मा तत्त्व हों, हीलियम गैस बहुधा निकला करती है। रेडियमधर्मा खनिज स्वतः विभाजित होकर ऐलफा कण (जो आवेशयुक्त हीलियम कण हैं), बीटा-कण (ऋणाणु) और गामा रश्मियें दिया करते हैं। ऐलफा कणों का आवेश विसर्ग होने पर ये हीलियम गैस में परिणत हो जाते हैं। यह हीलियम गैस खनिजों के छिद्रों में घुसी रहती है। क्लीवाइट, थोरियेनाइट, और ओगेराइट के समान खनिजों में हीलियम गैस काफी पायी जाती है। समारे देश के ट्रावनकोर राज्य के वायुमंडल में जहाँ मोनेज़ाइट खनिज पाया जाता है, हीलियम की अच्छी मात्रा है। हीलियम के साथ साथ आर्गन और नाइट्रोजन गैस भी खनिजों में प्रविष्ट पायी गयी हैं।

वायुमंडल से निष्क्रिय गैसों को पृथक् करने की जितनी भी विधियाँ हैं। वे दो समूहों में विभक्त की जा सकती हैं। एक तो वे जिनमें रासायनिक विधियों से वायु का नाइट्रोजन, ऑक्सीजन आदि अलग किया जाता है। दूसरी वे जिनमें द्रव वायु का उपयोग करते हैं।

हम यहाँ पहले रासायनिक विधियों का उल्लेख करेंगे।

(१) रैले और रैमज़ की प्रारम्भिक विधि—इस विधि में हवा में से पहले कार्बन द्विऑक्साइड अलग करते हैं। यह काम हवा को तप्त सोडा-लाइम पर प्रवाहित कर के और फिर कॉस्टिक पोटाश के विलयन प्रवाहित करके किया जाता है। इसके बाद शेष हवा को फॉस्फोरस पंचौक्साइड पर प्रवाहित करते हैं जिससे यह पूर्णतः शुष्क हो जाय। अब इस शुष्क हवा को रक्ततप्त ताँबे पर प्रवाहित करते हैं। ताँबा हवा का सम्पूर्ण ऑक्सीजन ले लेता है—

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

अब जो शेष नाइट्रोजन बचा उसे रक्ततप्त मेगनीशियम पर प्रवाहित करके दूर करते हैं। प्रतिक्रिया में मेगनीशियम नाइट्राइड, MgN_2, बनता है—

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

अब जो हवा बची उसे फिर ताँबे और मेगनीशियम पर होकर प्रवाहित करते हैं। कई बार ऐसा करने पर हवा का थोड़ा सा अंश बच रहता है, जो अधिकांश आर्गन है। इसमें कुछ अंश और निष्क्रिय गैसों के भी हैं।

चित्र १३७—आर्गन बनाने की रैमज़ -विधि

(२) रैले और रैमज़ की दूसरी विधि—यह विधि कैवेण्डिश की

चित्र १३८—रैले विधि

विधि का परिष्कृत रूप है। चित्र में जैसा प्रदर्शित किया है, वैसा एक बड़ा काँच का गोला (५० लीटर का) लिया जाता है। इस गोले में कॉस्टिक सोडा विलयन के प्रवाहित किये जाने का विधान है, और प्लैटिनम के दो भारी विद्युत्-द्वार भी इसमें लगे होते हैं। आवेश वेष्ठन से २,००० वोल्ट पर विद्युत् विसर्ग प्रवाहित करते हैं। गोले में ११ भाग ऑक्सीजन और ६ भाग हवा इस अनुपात से हवा और ऑक्सीजन का मिश्रण लेते हैं। विद्युत् विसर्ग के प्रवाह पर हवा का नाइट्रोजन मिश्रण के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर नाइट्रिक ऑक्साइड, NO, बनाता है। यह ऑक्साइड कॉस्टिक सोडा के फुहार द्वारा घोल लिया जाता है।

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

यदि गोले के भीतर कुछ ऑक्सीजन बच रहा हो, तो उसे अलग करने के लिए अब पायरोगैलोल विलयन प्रविष्ट कराते हैं। यह ऑक्सीजन के समस्त शेषांश का शोषण कर लेता है।

इस विधि से निष्क्रिय गैसों का अच्छा मिश्रण प्राप्त होता है। इस मिश्रण में अधिकांश तो आर्गन होता है, और सूक्ष्मांश अन्य निष्क्रिय गैसों के। इस मिश्रण को द्रवीभूत कर लेते हैं। द्रव के आंशिक वाष्पीकरण द्वारा सब गैसें पृथक् की जा सकती हैं।

(३) फिशर (Fisher) और रिंज (Ringe) एवं क्रोमेलिन (Crommelin) ने बृहत् मात्रा में आर्गन प्राप्त करने के लिये मेगनीशियम

के स्थान में कैलसियम कार्बाइड का उपयोग किया। बेरियम कार्बाइड कैलसियम कार्बाइड की अपेक्षा और अच्छा है। लोहे के एक भभके में कैलसियम कार्बाइड और १० प्रतिशत कैलसियम क्लोराइड का मिश्रण तपा कर ८१०° पर रक्खा जाता है। इस पर से जब हवा प्रवाहित करते हैं, तो कार्बाइड सायनेमाइड में परिणत हो जाता है —

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

प्रतिक्रिया में जो कार्बन बनता है, वह हवा के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर कार्बन एकौक्साइड या द्विऑक्साइड बन जाता है—

$$C + O_2 = CO_2$$

$$2C + O_2 = 2CO$$

कैलसियम कार्बाइड और कार्बन द्विऑक्साइड के योग से कुछ कैलसियम कार्बोनेट भी बन जाता है—

$$2CaC_2 + 3CO_2 = 2CaCO_3 + 5CO$$

हवा को अब रक्ततप्त ताम्र ऑक्साइड पर प्रवाहित करते हैं, जिससे कार्बन एकौक्साइड द्विऑक्साइड में परिणत हो जाय। यह द्विऑक्साइड फिर कॉस्टिक पोटाश के विलयन में शोषित कर लिया जाता है—

$$CO + CuO = Cu + CO_2$$

$$CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

पानी की वाष्पें फिर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर प्रवाहित करके दूर कर दी जाती हैं। इस विधि से लगभग दो दिन में ११ लीटर आर्गन गैस तैयार हो जाती है।

डीवार की विधि से निष्क्रिय गैसें पृथक् करना—हवा से जो निष्क्रिय गैसों का मिश्रण उपर्युक्त विधियों से प्राप्त होता है, उसमें हीलियम, नेओन, आर्गन, क्रिप्टन, और ज़ीनन पाँचों गैसें होती हैं। इन्हें अलग अलग करने के लिये डीवार (Dewar) ने नारियल के कोयले का उपयोग किया। यह कोयला भिन्न भिन्न तापक्रमों पर कुछ गैसों का तो शोषण करता है, पर कुछ गैसों का नहीं।

इस काम के लिए एक गोले में नारियल का कोयला लेते हैं। गैसाशय

चित्र १३६— कोयला शोषण

(Gasholder) से गैस का मिश्रण इस गोले में भरते हैं। इस गोले को अब शीत-कुण्डी (शीतोष्मक) में रखते हैं। यहाँ यह निश्चित तापक्रम पर आधे घंटे तक रक्खा जाता है। गैस मिश्रण के कुछ अंश को कोयला सोख लेता है। शेष अंश को टॉपलर-पम्प द्वारा खींच कर बाहर निकाल कर दूसरे गैसाशय में भर लेते हैं।

नारियल के कोयले का यह गुण है कि—१००° पर यह आर्गन क्रिप्टन और ज़ीनन का शोषण करता है, पर अधिकांश हीलियम और नेऑन बिना सोखे मुक्त रह जाता है।

इस प्रकार जो हीलियम और नेऑन का मिश्रण प्राप्त हुआ उसे –१८०° तापक्रम के कोयले के सम्पर्क में पूर्ववत् रक्खा जाता है। ऐसा करने पर नेऑन का पूर्ण शोषण हो जाता है, पर हीलियम मुक्त रह जाता है।

वह कोयला जिसने –१००° पर आर्गन, क्रिप्टन और ज़ीनन का शोषण किया था, अब दूसरे कोयले के संपर्क में लाया जाता है जिसे द्रव वायु से ठंढा रक्खा जाता है। ऐसा करने पर आर्गन इस कोयले में अभिसृत हो कर चला आता है। इस कोयले को अब गरम करें तो शुद्ध आर्गन मिलेगा।

आर्गन अलग कर लेने पर अब क्रिप्टन और ज़ीनन कोयले में बचे। इस कोयले के तापक्रम को यदि अब बढ़ा कर-६०° कर दें, तो अधिकांश शुद्ध क्रिप्टन पृथक् हो जाता है। कोयले में अब शेष क्रिप्टन और ज़ीनन का मिश्रण बचा। इसे अब कोयले के गोले में जिसे –१५०° तक ठंढा कर लिया हो रक्खें और इस कोयले को दूसरे कोयले के संपर्क में जिसका ताप-क्रम –१८०° हो रक्खें, तो क्रिप्टन –१८०° वाले गोले में चला जायगा, और ज़ीनन पहले गोले में बचा रहेगा। दोनों गोलों को अलग अलग गरम करने पर क्रिप्टन और ज़ीनन गैसें अलग अलग मिल जायँगी।

नीचे सारणी में इस विधि का सारांश दिया है—

द्रव वायु से निष्क्रिय गैसें प्राप्त करना—व्यापारिक मात्रा में आज-कल द्रव वायु के आंशिक पृथक्करण द्वारा निष्क्रिय गैसें अलग की जाती हैं। द्रव वायु में जो तत्त्व हैं, उनके क्वथनांक क्रमशः इस प्रकार हैं—

ज़ीनन	–१०६·९°	नाइट्रोजन	–१९५·७°
क्रिप्टन	–१५१·७°	नेऑन	–२४५·९२°
ऑक्सीजन	–१८२·९°	हीलियम	–२६८·८३°
आर्गन	–१८५·८४°		

चित्र १४०—हवा में से निष्क्रिय गैसें पृथक् करना

इस प्रकार हीलियम और नेओन नाइट्रोजन से क्रमशः ७३° और ५०°

नीचे तापक्रमों पर उबलता है। अतः यदि इन तीनों के गैस मिश्रण को द्रवीभूत किया जायगा, तो अधिकांश नाइट्रोजन तो शीघ्र द्रव बन जायगा, और कुछ नाइट्रोजन, और सब नेऑन और हीलियम गैस अवस्था में रह जायँगे। इस प्रकार क्लॉड (Claude) के आंशिक स्तंभ में द्रव के ऊपर नेऑन और हीलियम एवं कुछ नाइट्रोजन का मिश्रण होगा।

इस प्रकार इस आंशिक स्तंभ में द्रव ऑक्सीजन के ऊपर ही आर्गन की गैस होगी क्योंकि ऑक्सीजन तो –१८३° के निकट द्रवीभूत हो जायगा, पर आर्गन इससे नीचे –१८६° के निकट द्रवीभूत होगा, अतः यह अभी द्रव होने से बचा रहेगा।

द्रव ऑक्सीजन में क्रिप्टन और ज़ीनन होंगे क्योंकि वे ऑक्सीजन से पहले ही द्रवीभूत हो जाते हैं (उनके क्वथनांक ऑक्सीजन के क्वथनांक से ऊँचे हैं)।

इस प्रकार हमें तीन अंश मिले—

(१) द्रव नाइट्रोजन के ऊपर कुछ नाइट्रोजन + हीलियम + नेऑन गैसावस्था में

(२) द्रव ऑक्सीजन के ऊपर आर्गन गैस + ऑक्सीजन गैस + ..

(३) द्रव ऑक्सीजन में क्रुप्टन और ज़ीनन।

(क) हीलियम-नेऑन-नाइट्रोजन गैस मिश्रण को पम्प द्वारा पृथक् एक कुँडली-आकृति की नली में प्रवाहित करते हैं, और इस नली को वाष्प बन रहे द्रव नाइट्रोजन के प्रवाह में रखते हैं। यहाँ तापक्रम नाइट्रोजन के क्वथनांक से कम हो जाता है अतः गैस मिश्रण का अधिकांश नाइट्रोजन इस स्थल पर द्रवीभूत हो जाता है। जो कुछ नाइट्रोजन बच रहता है वह रासायनिक विधि से (जैसे कैलसियम कार्बाइड पर प्रवाहित करके, $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$) दूर कर लिया जाता है। अब जो गैस-मिश्रण मिला उसमें ३ आयतन नेऑन के और १ आयतन हीलियम के रहते हैं।

नेऑन और हीलियम को पृथक् करना कुछ कठिन है। इस काम के लिये द्रव हाइड्रोजन का उपयोग करते हैं। नेऑन तो इस तापक्रम पर द्रवीभूत हो जाता है, पर हीलियम रह जाता है।

(ख) अब द्रव ऑक्सीजन के ऊपर वाले मिश्रण को लेते हैं, जिसमें आर्गन और ऑक्सीजन गैसें होती हैं। इन दोनों के क्वथनांकों में केवल

३° का अन्तर है। इसलिये इनका अलग अलग करना कठिन हो जाता है। इस काम के लिये **लिंडे-आर्गन स्तंभ** (Linde argon column) का उपयोग किया गया है। कुछ कुंडलियों में द्रव नाइट्रोजन रखते हैं, और आर्गन-ऑक्सीजन गैस को कुंडली के बाहर चारों ओर प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर ऑक्सीजन द्रवीभूत हो जाता है, आर्गन गैसावस्था में बाहर आ जाता है।

(ग) द्रव ऑक्सीजन में क्रिप्टन और ज़ीनन रहते हैं। इस द्रव में से धीरे-धीरे ऑक्सीजन को वाष्पीभूत होने देते हैं, ऐसा करने पर द्रवमें ऑक्सीजन की सापेक्ष सान्द्रता कम और क्रिप्टन-ज़ीनन की सान्द्रता बढ़ने लगती है।

क्रिप्टन और ज़ीनन के क्वथनांकों में ४५° का अन्तर है, ऑक्सीजन और क्रिप्टन के बीच भी ३०° का अन्तर है। अतः अब आंशिक पृथक्करण द्वारा आंशिक स्तम्भ में तीनों को आसानी से अलग कर लेते हैं।

हीलियम, He

इसकी खोज का इतिहास आरंभ में दिया जा चुका है जहां यह उल्लेख किया गया है कि १८६८ में किस प्रकार सूर्य के वर्णमंडल में इसका पता चला और क्लीवाइट खनिज से रैमज़े और ट्रैवर्स ने किस प्रकार गरम करके इसे प्राप्त किया।

यह भी कहा जा चुका है कि अधिकांश रेडियम-धर्मा तत्त्व विभाजित होते समय ऐलफा कण देते हैं, जिनके कारण यूरेनियम और थोरियम खनिजों में हीलियम पाया जाता है। क्लीवाइट या मोनेज़ाइट खनिजों को शून्य में ज़ोरों से गरम करने पर यह शोषित हीलियम गैस निकल आती है। बहुत से गरम पानी के चश्मों में से निकली गैसों में भी ५ प्रतिशत के लगभग हीलियम गैस पायी जाती है। संयुक्त राज्य अमेरिका में जिस **प्राकृतिक गैस** का उपयोग जलाने के काम में होता है, उसमें हीलियम गैस काफ़ी मात्रा में होती है। कहा जाता है कि प्रतिवर्ष १।। लाख घनफुट हीलियम गैस प्राकृतिक गैस के जलाने में व्यर्थ चली जाती है। इस प्राकृतिक गैस में ०.६ प्रतिशत हीलियम होता है, ६७% हाइड्रोकार्बन और ३०% नाइट्रोजन होते हैं। इस मिश्रण को द्रवीभूत करके आंशिक पृथक्करण द्वारा हीलियम प्राप्त कर लेते हैं।

हीलियम गैस नीरंग, निःस्वाद, और निर्गन्ध गैस है। यह एक-परमाणुक है ($स_द / स_अ$ = १·६५२)। इसका क्वथनांक ४·३° A (–२६८·७°) है। द्रव हीलियम को वेग से उड़ाने पर ठोस हीलियम प्राप्त होता है। जैसे हाइड्रोजन आर्थो और पैरा के भेद से दो प्रकार का है, उसी प्रकार हीलियम भी हीलियम-प्रथम (He-I) और हीलियम-द्वितीय (He-II) दो प्रकार का पाया जाता है। यह हीलियम-द्वितीय अपने गुणों में विचित्र है।

हीलियम हलका तत्त्व है,—इस बात में हाइड्रोजन के बाद इसी की गिनती है। इसमें यह अच्छाई है कि यह जलता नहीं, अतः इसका उपयोग गुब्बारों या हवाई विमानों में किया जाता है। इसमें हाइड्रोजन की अपेक्षा यह और अच्छा गुण है कि गुब्बारों के थैलों में से निकल कर उतनी शीघ्र नहीं भागता कि जितनी कि हाइड्रोजन।

द्रव हीलियम सबसे पहिले १६०७ में केमरलिंघ ओन्स (Kamerlingh Onnes) ने प्राप्त किया था। द्रव का घनत्व ०·१२२ है। इसका पृष्ठतल लगभग चौरस होता है, अर्थात् पृष्ठ तन्यता इसकी बहुत कम है। ०·८२° A पर इसकी विद्युत् चालकता शून्य है। हीलियम के रश्मिचित्र में D_3 रेखा ५८७·५ उल्लेखनीय है। प्लूकर नली में इसकी आभा ७ मि० मी० पर पीली, २ मि० मी० पर हरी है।

नेओन, Ne

रैमज़े और ट्रैवर्स ने इसकी सन् १८६८ में खोज की। यह भी नीरंग, निःस्वाद, और नीरंग गैस है। इसके तीन समस्थानिक २०, २१ और २२ हैं। उबलते हुए हाइड्रोजन के क्वथनांक पर यह द्रवीभूत होता है।

नेओन के रश्मिचित्र में नारंगी और लाल रंग की रेखायें होती हैं। नेओन का उपयोग नेओन-दीप बनाने में किया जाता है। इन दीपों का उपयोग विज्ञापनों के संकेतों के काम में होता है। ये लैम्प १०-२० फ़ुट लम्बी काँच की नलियाँ होती हैं, जिनके दोनों सिरों पर विद्युत्-द्वार (एलेक्ट्रोड) होते हैं। इन नलियों पर १० मि० मी० पारे के दाब पर नेओन गैस भरी होती है। १००० वोल्ट पर विद्युत् विसर्ग प्रवाहित करने पर ये सुन्दर नारंगी-लाल रंग की आभा देती हैं। यदि नेओन दीप में थोड़ी सी पारे की भाप और कुछ आर्गन भी नेओन के साथ मिला दिया जाय, तो दीप की आभा सुन्दर

नीले रंग की होगी। नेश्रोन और हीलियम के मिश्रण की आभा सुनहरे रंग की होती है। नेश्रोन दीप की नलियों के काँच यदि रंगीन लिए जायँ तो आभायें अन्य रंगों की भी प्राप्त हो सकती हैं।

आर्गन, A

आर्गन की खोज का इतिहास पहले लिखा जा चुका है। "वायुमंडल से प्राप्त आर्गन" को द्रवीभूत करके यदि इसका आंशिक पृथक्करण करें तो शुद्ध आर्गन मिल सकता है। यह भी नीरंग, निःस्वाद और निर्गन्ध गैस है। आर्गन का परमाणुभार ३९.९४ पोटैसियम के परमाणुभार (३९.१) से अधिक है, फिर भी इसको संविभाग में पोटैसियम से पूर्व स्थान मिली है। इसके दो समस्थानिक ४० और ३६ परमाणुभार के भी ज्ञात हैं।

यह नाइट्रोजन और ऑक्सीजन की अपेक्षा पानी में अधिक विलेय है। इसका द्रवणांक – १८७.९° और क्वथनांक १८६.१° है। आर्गन् के हाइड्रेटों का उल्लेख अध्याय के आरम्भ में किया जा चुका है।

आर्गन का उपयोग धातु-तत्व वाले विद्युत् दीपों में किया जाता है।

आर्गन विद्युत् विसर्ग में नारंगी रंग की आभा देता है। इसके रश्मि-चित्र में उल्लेखनीय रेखायें ६९६५.६, ७०५६.४ (लाल); ६०३४.८ (पीला); ५६१०, ४६०२ (हरा); और ४२०० (कासनी) हैं।

क्रिप्टन, Kr और ज़ीनन, Xe

क्रिप्टन भी नीरंग, निस्स्वाद, निर्गन्ध गैस है। इसका परमाणुभार ८६.७ है, पर इसके समस्थानिक अनेक भारों के (७८ से ८६ तक) पाये जाते हैं। क्रिप्टन आसानी से द्रवीभूत हो जाता है। द्रव क्रिप्टन का क्वथनांक –१५१° है, और हिमांक –१५७° है।

ज़ीनन का वाष्प घनत्व ६५.३५ और परमाणुभार १३१.३ है। १२४ से १३६ तक के इसके ९ समस्थानिक ज्ञात हैं। यह क्रिप्टन की अपेक्षा और अधिक आसानी से द्रवीभूत होता है। द्रव का क्वथनांक –१०९° है। ठोस ज़ीनन का द्रवणांक –११२° है।

क्रिप्टन पीत-हरे रंग की विद्युत्-आभा देता है, पर विसर्ग के अनुसार ज़ीनन हरे या नीले रंग की आभा देता है।

रेडन (Rn), रेडियम इमेनेशन या निटन (Nt)

यह हवा में से प्राप्त गैस नहीं है। यह रेडियम के विभाजन से प्राप्त होता है। रेडियम बहुत धीरे धीरे विभाजित होता है। १५८० वर्ष में जाकर रेडियम आधा विभक्त हो पाता है पर निटन ३·७८ दिन में ही विभक्त होकर आधा रह जाता है। अतः यह स्पष्ट है कि संसार में प्राप्त थोड़े से रेडियम से कितना रेडन या निटन प्राप्त हो सकता है। १ ग्राम रेडियम से १ दिन में ४ घन मिलीमीटर (लगभग ०·००४ मिली ग्राम) निटन प्राप्त करने के लिये रेडियम लवणको पानी में घोलते हैं। रेडियम के विभाजन से निटन और साथ ही साथ कुछ ऑक्सीजन और नाइट्रोजन भी मिलते हैं। इनको कुंडली की आकृति की नलियों में प्रवाहित करके यदि द्रव वायु को ठंढा करें तो निटन द्रवीभूत हो जाता है।

अब तक ०·८०० मिलीग्राम से अधिक शुद्ध निटन नहीं प्राप्त किया जा सका। रैमज़े की ही यह प्रयोगकुशलता थी कि वह अति सूक्ष्म तुला पर इसका घनत्व ठीक ठीक निकालने में समर्थ हुआ। उसकी यह तुला ०·००००००२ मिलीग्राम तक की त्रुटि ठीक बता सकती थी। निटन का घनत्व १११·५ निकला जिसके आधार पर परमाणुभार २२३ निश्चित हुआ। सिद्धान्ततः इसका परमाणुभार रेडियम के परमाणुभार और हीलियम का अन्तर होना चाहिए अर्थात् २२५·६—४·० = २२१·६।

निटन का रश्मिचित्र भी लिया गया है। इसका क्वथनांक –६२° है और हिमांक—७१°। इसके तीन समस्थानिक ज्ञात हैं, जो रेडियम से, थोरियम–X और एक्टीनियम से क्रमशः प्राप्त होते हैं।

प्रश्न

१. मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में शून्य समूह की विवेचना करो।

२. हीलियम और आर्गन की खोज का इतिहास दो।

३. द्रव वायु से आर्गन और अन्य दुष्प्राप्य गैसें किस प्रकार पृथक् की जाती हैं?

४. कैसे सिद्ध करोगे कि शून्य समूह की गैसें "एक-परमाणुक" हैं? इनका परमाणुभार कैसे निकालते हैं?

५. क्या हीलियम के कुछ यौगिक ज्ञात हैं?

६. नेऑन के क्या उपयोग हैं?

७. शून्य समूह के तत्वों का ऋणाणु उपक्रम दो।

अनुक्रमणिका

चित्र १—कोष्ठिका यंत्र (रसक से जस्ता निकालने का यंत्र)

चित्र २—ढोला यंत्र

चित्र ३—स्वेदनी यंत्र

चित्र ४—ढेकी यंत्र

चित्र ५—वालुका यंत्र

चित्र ६—तिर्यक्पातन यंत्र

चित्र ७—विद्याधर यंत्र

चित्र ८—अधःपातना यंत्र

चित्र ६—धूप यंत्र
[स्वर्ण पत्र उड़ाने का यंत्र]

चित्र १० —पातना यंत्र

(distil) करके ऐसिड प्राप्त करते हैं । इस ऐसिड-मिश्रण का (शंखद्रावरस का) आविष्कार रस-प्रदीप के समय से (१६ वीं शताब्दी के आरम्भ से) ही हुआ । यह विशेष उल्लेखनीय है कि भावप्रकाश (जिसकी रचना रसप्रदीप के बाद की है) के रचयिता को शंखद्रावरस का ज्ञान नहीं था क्योंकि उसने कहीं इसका उल्लेख नहीं किया ।

भावप्रकाश का रचयिता भावमिश्र है । यह आयुर्वेद का विस्तृत ग्रंथ है । इसमें चरक, सुश्रुत, वाग्भट्ट, हारीत, वृन्द और चक्रपाणि का उल्लेख है । इसमें रसप्रदीप, रसेन्द्र चिन्तामणि, शार्ङ्गधर आदि ग्रंथों के आधार पर धातु सम्बन्धी योगों का वर्णन है । फिरंग रोग के उपचार में चोपचीनी और कर्पूररस का प्रयोग इसने भी स्वीकार किया है । भावमिश्र अकबर के समय में हुआ था, और उसके ग्रंथ पर मुसलमानी प्रभाव भी स्पष्ट दीखता है ।

१६ वीं शताब्दी के लगभग ही धातु-क्रिया या धातुमञ्जरी नामक एक उपयोगी ग्रंथ संग्रह हुआ । इसे रुद्रयामल-तंत्र के अन्तर्गत ही समझा जा सकता है । इसमें फिरंगों का और रूम (कुस्तुनतुनिया) का उल्लेख है । अन्य ग्रंथों की अपेक्षा इस ग्रंथ में कुछ विशेष बातें हैं, अतः हम इनका उल्लेख कुछ विस्तार से करेंगे ।

(१) राँगा, लोहा और ताँबा ये मुख्य धातु हैं ।

(२) सभी धातुएँ चाँदी के साथ संयुक्त होकर उत्तम हो जाती हैं ।

(३) सत्त्वजा धातु (जो त्रपु और ताँबा के संयोग से बनती है) मध्यम है । सीसा और त्रपु के संयोग से बनी धातु निकृष्ट है ।

(४) शुल्व (ताँबा) और खर्पर (calamine, जस्ता) के संयोग से पीतल बनती है ।

(५) वंग और ताँबे के संयोग से काँसा बनता है ।

(६) खर्पर और पारे के संयोग से रसक बनता है । वैसे तो रसक और खर्पर दोनों ही एक पदार्थ के नाम हैं । पर यहाँ खर्पर का अर्थ जस्ता धातु से है, और पारे के मेल से जो रसक बना वह ज़िंक-एमलगम है ।

(७) कोमलाग्नि में गरम करने से सीसा (नाग) सिन्दूर (red lead) में परिणत हो जाता है । इस ग्रंथ में पहली बार "दाह-जल" (जलानेवाला पानी) शब्द आया है जो गन्धक का तेजाब (sulphuric acid) है । ताँबा इसके योग से नीलाथोथा या तूतिया (तुत्थक) देता है[१]।

रसायन बनाने के यंत्र—वाग्भट्ट के रसरत्नसमुच्चय के ६ वें अध्याय में रासायनिक यंत्रों का उल्लेख मिलता है।

१. दोला यंत्र (चित्र २)—हाँडी या मटकी को द्रव से आधा भरते हैं। मुंह पर एक दंड (rod) रख के उसके बीच से रसपोटली बाँधकर द्रव में लटकाते हैं। ऊपर से ढकने से मटकी बन्द कर देते हैं। द्रव को उबालकर स्वेदन करते हैं।

२. स्वेदनी यंत्र (चित्र ३)—उबलते पानी की हाँडी के मुंह पर कपड़ा बाँधते और उस पर पदार्थ को रखते और ऊपर से दूसरी हाँडी उलटकर रखते हैं। एक हाँडी पर दूसरी हाँडी उलटकर इस तरह रखते हैं कि एक का गला दूसरे के भीतर आ जाय। गले के जोड़ों पर भैंस के दूध, चूना, कच्ची खाँड और लोहे के ज़ंग का मिश्रण लेप देते हैं। यह यंत्र ऊर्ध्वपातन (sublimation) और स्रवण (distillation) दोनों का काम देता है।

४. अधःपातना यंत्र (चित्र ८)—यह यंत्र पातना यंत्र के समान है। ऊपर की हाँडी के पेंदे में पदार्थ लेप देते हैं, और कंडों से गरम करते हैं। नीचे वाली हाँडी में पानी रखते हैं। पदार्थ से निकली भापें नीचे वाले पानी में घुल जाती हैं।

५. ढेकी यंत्र (चित्र ४)—घड़े या हाँडी की गर्दन के नीचे एक छेद करके इसमें बाँस की नली लगाते हैं। नली का दूसरा सिरा काँसे के पात्र से जुड़ा रहता है। इस पात्र में पानी रहता है। काँसे का पात्र दो कटोरों से मिलकर बनता है। एक कटोरा दूसरे पर औंधा होता है। घड़े को भट्टी या चूल्हे पर गरम करते हैं।

६. वालुका यंत्र (Sand bath) (चित्र ५)—लम्बी गर्दन की काँच की कलसी (glass flask) में पारद योगवाले द्रव्य रखते हैं, और इस पर कपड़े के कई लपेट चढ़ाते हैं। फिर मिट्टी ऊपर से लेपकर धूप में सुखा लेते हैं। कलसी का तीन चौथाई भाग बालू में गाड़ देते हैं। [बालू मिट्टी के चौड़े घड़े में ली जाती है।] बालूवाले घड़े को भट्टी पर रखते हैं। घड़े के मुँह पर एक और हाँडी उलटकर रख देते हैं। तब तक गरम करते हैं, जब तक ऊपर पृष्ठ पर रक्खा हुआ तिनका जल न जाय।

७. लवण यंत्र—अगर ऊपर के यंत्र में बालू की जगह नमक भरा जाय तो इसे लवणयंत्र (salt bath) कहेंगे।

८. नालिका यंत्र—ऊपर के बालुकायंत्र में काँच की कलसी के स्थान में लोहनाल ली जाय और बालू की जगह नमक लिया जाय।

९. तिर्यक्पातनयंत्र (चित्र ६)—यह आजकल के भभके के समान है। एक घड़े के पेट में लम्बी नाल (tube) लगाते हैं, और इस नाल का दूसरा सिरा दूसरे घट की कुक्षी में जुड़ा होता है। जोड़ के स्थानों में मिट्टी लेप देते हैं। दोनों घड़ों के मुँह भी मिट्टी से बन्द कर देते हैं। पहले घड़े के नीचे आग जलाते हैं, और दूसरे पर पानी डालते रहते हैं जिससे ठंढा रहे।

१०. विद्याधर यंत्र (चित्र ७)—हिंगुल (cinnabar) से पारद निकालने के लिए इसका प्रयोग किया जाता है। एक हाँडी के ऊपर दूसरी हाँडी सीधी रखते हैं। ऊपर वाली हाँडी में पानी और नीचे वाली में हिंगुल रखते हैं। नीचे वाली हाँडी के नीचे आग जलाते हैं। पारा नीचे वाली से उड़कर ऊपर वाली ठंढी हाँडी के पेंदे में जमा हो जाता है।

११. मूषा (crucible)—निम्न पदार्थों की मूषा बनाने का उल्लेख है :—

पीली मिट्टी, शर्करा, दीमक के घरों की मिट्टी, या धान की तुषा जलने पर बची राख से मिली मिट्टी, कोयला और लीद और लोहे के ज़ंग के मिश्रण से मूषा बनाते हैं।

रसरत्नसमुच्चय के दशम अध्याय में मूषा और उसके प्रयोगों का विस्तृत वर्णन है।

प्रश्न

१. भारत में रसायन की परम्परा का संक्षिप्त इतिहास लिखिये।

२. आठ महारस कौन कौन हैं ? निम्न पर सूक्ष्म टिप्पणियाँ दीजिये—रसक, अभ्रक, माक्षिक, टंकण, कसीस, कांक्षी, मयूरतुत्थ।

३. लोह कितने प्रकार का माना जाता था ? लोह किट्ट क्या है ?

४. कौन कौन संकर धातुयें प्राचीन समय में ज्ञात थीं ? इस संबंध में पित्तल, कांसा, और वर्त्तलोह का वर्णन दीजिये।

५. शंखद्रावरस क्या है ? इसे कैसे बनाते थे ? विड किसे कहते हैं ?

६. रसायन में प्रयुक्त होने वाले प्राचीन यंत्रों और प्रक्रियाओं का संक्षिप्त विवरण दीजिये। मूषायें कितने प्रकार की ज्ञात थीं ?

अध्याय २

आधुनिक रसायन की पृष्ठभूमि

भारतवर्ष, चीन, अरब, और मिश्र देशों में रासायनिक प्रतिक्रियायों का उपयोग अति प्राचीन काल से होता रहा है। विद्वानों का आवागमन भी इन देशों में बराबर बना रहा, और यह कहना कठिन है, कि इन प्राचीन आविष्कारों में मौलिकता का श्रेय किस देश को दिया जाय। जिस प्रकार दर्शन, कला और साहित्य के क्षेत्रों में प्रत्येक देश ने दूसरे देश से कुछ न कुछ पाया, और इनकी कुछ अपनी ओर से अभिवृद्धि की, उसी प्रकार रसायन के क्षेत्र में भी हमारे देशवासियों ने बहुत-सी मौलिक खोजें कीं, और बहुत कुछ दूसरों से सीखा। रासायनिक प्रतिक्रियाओं का मानव सभ्यता में उस दिन से आरम्भ समझना चाहिए, जब से हमने आग जलाना सीखा। ऋग्वेद का पहला अक्षर "अग्नि" है। आग और वायु का ठीक ठीक रासायनिक सम्बन्ध तो लेवाशिये (Lavoisier) ने हमें बताया, पर यह तो सभी का अति प्राचीन काल से अनुभव रहा है, कि पंखा झलने पर अथवा हवा धौंकने पर ही अग्नि प्रदीप्त होती है।

हमारे देश की परिचित धातुयें स्वर्ण, रजत, ताम्र, सीस, यशद, वंग, पारद, और लोहा (अयस्) रही हैं, जिन्हें हम आजकल प्राकृत भाषा में सोना, चाँदी, ताँबा, सीसा, जस्ता, टीन, पारा और लोहा कहते हैं। इनके कई धातु-संकर पीतल, काँसा आदि भी ज्ञात रहे हैं। अधातु तत्वों में से कोयला, हीरा, और गन्धक इनसे ही हमारा परिचय था, क्योंकि ये शुद्ध रूप में मिलते रहे हैं। हमारे देश में रसायनशास्त्र का उपयोग चार दृष्टियों से हुआ। (१) दार्शनिक या तात्त्विक दृष्टि से, जिसके आधार पर हमने तत्त्व, द्रव्य, अणु, परमाणु, संयोग, वियोग, आदि शब्दों का अभिप्राय समझा। पंचतत्त्व—पृथिवी, जल, अग्नि, वायु और आकाश की खोज का श्रेय हमारे देश को है। प्रत्येक पदार्थ जिसके आश्रित गुण रह सकें, उसे द्रव्य कहा गया, जिससे आगे और सूक्ष्म टुकड़े न हो सकें, उसे परमाणु कहा गया। वैशेषिक के आचार्य्य कणाद ने द्व्यणुक और त्रसरेणु (diatoms and triatoms) की कल्पना भी दी। (२) धातुओं के आविष्कार

के साथ धातुशास्त्र का जन्म हुआ। इस सम्बन्ध में पतञ्जलि का ग्रन्थ "लोह-शास्त्र" अति प्राचीन प्रसिद्ध है। लोह शब्द का प्रयोग समस्त धातुओं के अभिप्राय से किया गया है। धातुयें सिक्कों के लिये, आभूषणों के लिये एवं बर्तनों और अस्त्र-शस्त्रों के लिये काम आती थीं। लोहा, सीसा, तांबा आदि धातुओं को खानिजों में से प्राप्त करने की कला इस देश में परिपुष्ट की गयी। (३) ओषधियों की दृष्टि से आरोग्य प्राप्त करने के लिये अनेक भस्में तैयार की गयीं। हमारे देश के आयुर्वेद-ग्रन्थ (जिसमें चरक और सुश्रुत बहुत पुराने हैं) इन भस्मों को तैयार करने की विधियों से भरे पड़े हैं। (४) सभ्यता की दृष्टि से अन्य आवश्यक वस्तुओं को तैयार करने में रासायनिक विधियों का प्रयोग हुआ। जैसे दुर्ग, मकान, पुल आदि बनाने की कला में चूना, सीमेंट, पक्की ईंटों, और अनेक रंगों का आविष्कार हुआ। वस्त्रों की रंगाई के लिये प्राकृतिक रंग तैयार किये गये। सुरा का व्यापार बढ़ाया गया, अनेक विष भी तैयार किये गये और खेती में खाद का महत्त्व समझा गया।

आधुनिक रसायन का उद्भव—रसायन के आधुनिक युग का आरम्भ वैसे तो केवल तीन सौ वर्ष पुराना है। परन्तु हमारे देश के समान यूनान में डिमोक्रिटस (Democritus) ने ईसा से ४०० वर्ष पूर्व परमाणुवाद की नींव डाली, और अरस्तू (Aristotle) ने (३८४-३२२ वर्ष ई० से पू०) अपने चार तत्त्वों के आधार पर सभी द्रव्यों की मीमांसा करनी चाही। यह चार तत्त्व, अथवा पंच तत्त्व का सिद्धान्त लगभग २००० वर्षों तक अखण्डित चलता रहा। पृथ्वी-तत्त्व ठंढी अवस्था और शुष्कता का प्रतीक समझा गया; जल तत्त्व ठंढक और आर्द्रता का; वायु तत्त्व आर्द्रता और ताप का; एवं अग्नि तत्त्व शुष्कता और ताप का प्रतीक माना गया। प्लिनी के "प्राकृतिक-इतिहास" ग्रन्थ (सन् ७० ई०) में अनेक रासायनिक प्रक्रियाओं और सोडा, नमक, फिटकरी, कसीस, तूतिया, आदि के समान पदार्थों का उल्लेख किया गया है।

हमारे देश में 'रसायन' शब्द में 'रस' शब्द का अर्थ पारा भी रहा है, और इसके अतिरिक्त अनेक रसों और उपरसों का भी इस शब्द से अभिप्राय रहा है। मिश्र देश वालों ने "कीमिया" शब्द (Chemia, chymeia) का प्रयोग आरम्भ किया, जिसके आधार पर 'कैमिस्ट्री' या 'ऐलकेमी' ये शब्द बने। इस शब्द का अर्थ 'पवित्र और दैवी कला है'। कीमियागरों का सारा

प्रयत्न सोना, चाँदी, बैंजनी रंग (एक प्रकार की मछली से) और रत्न या मणि बनाने की ओर था। इन कीमियागरों के ग्रन्थों में अनेक ऐसे योग दिये हुये हैं, जिनसे हीन धातुयें चाँदी या सेाने में परिणत की जाने की सम्भावना थी। इन कीमियागरों ने लगभग उन सभी रासायनिक यंत्रों का आविष्कार किया, जिनके परिष्कृत रूप आज तक प्रयोग में आते हैं। पर इनका सारा ध्येय सेाना बनाना ही था।

ग्रीक और मिश्र की रसायन की अपेक्षा अरबों की रसायन अधिक व्यवहार-परक थी। उन्होंने सलफ्यूरिक ऐसिंड (गन्धक का तेज़ाब), नाइट्रिक ऐसिड (शोरे का तेज़ाब), अम्लराज (aqua regia), चाँदी के नाइट्रेट, सुहागा, और पारे के क्लोराइडों का आविष्कार किया। अरब देश का सब से प्रसिद्ध रसायनज्ञ गीबर (Geber) था जिसका पूरा नाम अबू मूसा जाबिर इब्न हैयान था। यह सन् ७०२-७६६ के बीच में हुआ।

अरब वालों से रसायन शास्त्र का ज्ञान येारोप में पहुँचा। प्रारम्भिक काल में मैगनस (Magnus, सन् ११९३-१२८३), बेकन (Bacon, सन् १२५०), रेमंड लल्ली (Lully, सन् १२२४) आदि प्रसिद्ध कीमियागर यूरोप में हुये।

सोलहवीं शताब्दी के आरम्भ में बोहीमिया में धातुशास्त्र ने विशेष उन्नति की। खनिजों के परीक्षण पर विशेष काम हुआ। इससे विश्लेषण-रसायन की नींव पड़ी। इस सम्बन्ध में ऐग्रिकोल (Agricole) का नाम विशेप उल्लेखनीय है जिसका जीवन काल १४९४-१५५५ था। इसके बाद पैरेसेल्सस (Paracelsus) ने रसायन शास्त्र की अपने रहस्यमय ढंग पर उन्नति की। इसके बाद ही लिबेवियस (Libavious) ने द्रव स्टैनिक क्लोराइड का आविष्कार किया और "एलकीमिया" (Alchymia) नाम का एक सुन्दर ग्रन्थ लिखा। इसका काल सेालहवीं शताब्दी के अन्त में है। इसी समय वान हेलमण्ट (van Helmont) नाम का एक व्यक्ति हुआ जिसके दिए हुए "गैस" शब्द का प्रयोग हम आज तक करते हैं। उसने कार्बन द्विऑक्साइड और अन्य गैसों पर विशेष काम किया। वेलेंटाइन (Basil Valentine) भी इसी समय का प्रसिद्ध रसायनज्ञ था। इसने अपने ग्रंथ में अनेक रसायनोपयोगी बातों का उल्लेख किया है। ग्लौबर (Glauber, १६०४-१६६८) का नाम ग्लौबर-लवण अर्थात् सोडियम सलफेट के साथ अमर हो गया है।

आधुनिक विज्ञान का जन्मदाता फ्रान्सिस बेकन (Francis Bacon) माना जाता है। इसने १६२० में "नोवम ऑर्गेनम" नामक एक ग्रंथ लिखा जिसमें वैज्ञानिक शैली द्वारा सत्य के उद्घाटन की विधि का प्रतिपादन किया। अब तक वैज्ञानिक जगत में अरस्तू के तत्त्ववाद की प्रतिष्ठा थी। बेकन ने इस पर ऐसा प्रहार किया कि फिर यह वाद अपना सिर न उठा सका। बेकन की शैली पर रॉबर्ट बॉयल (Robert Boyle) ने आधुनिक रसायन का जन्म दिया।

चित्र ११—रॉबर्ट बॉयल (१६२७-१६६१)

रॉबर्ट बॉयल (१६२७-१६६१) ने यह घोषणा की कि तत्त्व न तीन हैं, न चार, न पाँच। यह अधिक भी हो सकते हैं। उसने तत्त्व की परिभाषा दी। वे सभी पदार्थ तत्त्व हैं, जो विश्लेषण पर अपने से भिन्न सरल पदार्थ में परिणत नहीं किये जा सकते। बॉयल ने तत्त्व, मिश्रण और यौगिक के अन्तर को स्पष्ट

किया। बॉयल ने भौतिक विज्ञान में गैसों पर वह काम किया जिसके लिये वह अमर रहेगा।

आधुनिक ढंग पर रासायनिक अन्वेषण करने वाले प्रारंभिक व्यक्तियों में बॉयल के अतिरिक्त रॉबर्ट हूक (Hooke) और जान मेयो (Mayow) के नाम अमर रहेंगे। हूक (१६३५-१७०३) ने वायु-पम्प का आविष्कार किया और बॉयल के सहयोग से उसने परिश्रम करके यह सिद्ध किया कि हवा के बिना वस्तुएँ नहीं जल सकतीं। शोरे को भी वायु के समान माना गया। शोरे से बनी बारूद शून्य (हवा के अभाव) में भी जलती थी, ऐसा उन्होंने देखा। मेयो ने १६७४ में यह भी दिखाया कि हवा का केवल एक अंश ही ऐसा है जो वस्तुओं के जलने में साधक होता है। और यह अंश हवा में भी है, और शोरे में भी। ये लोग सत्यता के निकट पहुँच रहे थे, पर क्योंकि ये शुद्ध ऑक्सीजन बनाने में सफल नहीं हुये थे, अतः उन्हें 'फ्लोजिस्टन-वाद' का सहारा लेना पड़ा।

फ्लॉजिस्टन-युग—चीजें क्यों जलती हैं; इस संबंध में बेकर (Becher) ने फ्लॉजिस्टन सिद्धान्त दिया। पर इस सिद्धान्त के विशेष प्रचार का श्रेय स्टाल (Stahl) को है। स्टाल (१६६०-१७३४) अठारहवीं शताब्दी के आरंभ का सबसे बड़ा रसायनज्ञ था। स्टाल का कहना था, कि प्रत्येक जल सकने वाली चीज़ में एक तत्व होता है जिसे फ्लॉजिस्टन (Phlogiston) कहा गया, और पदार्थ जलते हैं, तो यह फ्लॉजिस्टन मुक्त होकर बाहर निकल पड़ता है। सीसा धातु जलकर पीला चूर्ण (लिथार्ज) देती है। स्टाल के मतानुसार—

सीसा—फ्लॉजिस्टन = लिथार्ज

यह लिथार्ज गरम करने पर कुछ और फ्लोजिस्टन दे डालता है जिससे लाल रंग का पदार्थ मिलता है।

लिथार्ज—फ्लॉजिस्टन = "लाल सीसा"

यह फ्लॉजिस्टन-वाद काफ़ी दिनों तक प्रचलित रहा पर किसी ने उस समय तौल कर यह न देखा कि सीसा जलने पर हलका हो जाता है, या भारी।

इस फ्लॉजिस्टन युग में ही स्वेडेन में कार्ल विलहेल्म शीले (Scheele) का जन्म हुआ। शीले (१७४२-१७८६) ने क्लोरीन, हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड,

आर्सेनिक ऐसिड, लैक्टिक ऐसिड, ऑक्ज़ेलिक ऐसिड और अनेक पदार्थों की खोज की। इसने हाइड्रोजन सलफाइड, और आर्सीन गैसों की भी खोज की। शीले का समकालीन प्रीस्टले (Priestley) था जिसने गैसों की विस्तृत विवेचना की। इसने (१७३३-१८०४) न्यूमैटिक ट्रफ अर्थात् पानी या अन्य द्रव से भरे तसले का, जिसकी सहायता से गैसें इकट्ठी की जा सकती थीं, आविष्कार किया। इसने पहली बार शुद्धावस्था में ऑक्सीजन, नाइट्रिक ऑक्साइड, हाइड्रोजन क्लोराइड, गन्धक द्विऑक्साइड, सिलिकन क्लोराइड, अमोनिया और नाइट्रस ऑक्साइड गैसें बनायीं। इसने ऑक्सीजन की खोज की, यह रसायनशास्त्र की एक महत्त्वपूर्ण घटना है। पर प्रीस्टले अन्तिम समय तक फ्लॉजिस्टन-वादी बना रहा।

लगभग इसी समय जोसेफ ब्लैक (Black, १७२८-१७९९) ने कार्बन द्विऑक्साइड, खड़िया, चूना, मेगनीसिया, कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट आदि के संबंधों पर विशेष विवेचन किया। ब्लैक के इस कार्य ने रासायनिक संयोग और विभाजन की प्रतिक्रियाओं पर अच्छा प्रकाश डाला। इसी के कुछ समय के अनन्तर हेनरी कैवेण्डिश (Cavendish) ने पानी का विश्लेषण किया, और हाइड्रोजन गैस प्राप्त की।

रासायनिक युग में क्रान्ति—फ्रान्स की राज्यक्रान्ति के समय रासायनिक जगत् में भी क्रान्ति आरम्भ हुई। इस समय फ्रान्स में लैव्वासिये (Lavoisier) नाम का एक रसायनज्ञ हुआ, जिसने फ्लोजिस्टनवाद को समूल विध्वंस कर दिया। यद्यपि प्रीस्टले, और कैवेण्डिश के अनुसन्धानों के आधार पर ही फ्लॉजिस्टनवाद समाप्त हो जाना चाहिये था, पर ये लोग इस वाद में इतना विश्वास रखते थे, कि अपनी खोजों ही के महत्वों को स्वयं न समझ सके। लेव्वासिये ने स्पष्ट बताया कि वस्तुओं के जलने का अर्थ ऑक्सीजन से संयुक्त होना है। "फ्लॉजिस्टन-रहित वायु" जिसे कहते थे, उसे ऑक्सीजन नाम दिया गया। धातुओं के जलने पर जो वृद्धि होती है, उसके आधार पर कुछ मसखरे रसायनज्ञों ने यहाँ तक कल्पना की थी कि फ्लॉजिस्टन का भार 'ऋणात्मक' होता है, अतः जलते समय जब धातु में से यह निकल जाता है, तो धातु का भार बढ़ जाता है।

धातु—फ्लोजिस्टन (ऋणभार) = धातु के भार में वृद्धि।

यह सब कल्पनायें लेव्वासिये के सिद्धान्त के आधार पर व्यर्थ हो

गयीं। फल यह हुआ कि सन् १८०० तक फ्लोजिस्टनवाद पूर्णतः रासायनिक जगत् से विलीन हो गया।

द्रव्य का नित्यत्व—लेव्वासिये ने स्पष्ट शब्दों में यह कहा कि-"रासायनिक प्रतिक्रिया होते समय प्रतिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों के भारों का पूर्ण योग स्थिर रहता है।" अभिप्राय यह है कि द्रव्य का कभी नाश नहीं होता। इस सिद्धान्त के आधार पर प्रतिक्रियाओं को रासायनिक समीकरणों द्वारा व्यक्त करने की प्रथा प्रारंभ हुई। यदि ऐसा न होता, तो रसायनशास्त्र की वह उन्नति न हो पाती जो गत डेढ़ सौ वर्षों में हुई।

सन् १७९२ से सन् १८०८ के बीच के सोलह वर्षों में चार नये नियम स्थिर किये गये, जिन्होंने रसायनशास्त्र को परिपुष्ट किया।

१—सन् १७९९ में प्राउस्ट (Proust) ने *'स्थिर अनुपात का नियम'* प्रतिपादित किया। एक यौगिक चाहे किसी भी विधि से क्यों न तैयार किया गया हो, इसमें संयुक्त तत्त्वों का अनुपात सदा एक ही रहता है। चाहे सोडियम और क्लोरीन के योग से सोडियम क्लोराइड बनावें, चाहे कॉस्टिक सोडा और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से, सोडियम क्लोराइड में सोडियम और क्लोरीन का अनुपात २३ : ३५.५ ही रहेगा।

२—सन् १८०३ में जॉन डाल्टन (Dalton) ने *'गुणित अनुपात का नियम"* प्रतिपादित किया। यदि दो तत्त्व परस्पर संयुक्त होकर एक से अधिक यौगिक बनावें, और इन यौगिकों में यदि एक तत्त्व की मात्रा स्थिर रक्खी जाय, तो दूसरे तत्त्व की मात्रायें सरल गुणित अनुपात में होंगी।

नाइट्रोजन के पाँच ऑक्साइड इसका अच्छा समर्थन करते हैं। इन यौगिकों में नाइट्रोजन और ऑक्सीजन की प्रतिशत मात्रा निम्न प्रकार है।

	नाइट्रस ऑक्साइड	नाइट्रिक ऑक्साइड	नाइट्रस एनहाइड्राइड	नाइट्रोजन परौक्साइड	नाइट्रिक एनहाइड्राइड
नाइट्रोजन	६३.७	४६.७	३६.९	३०.५	२५.९
ऑक्सीजन	३६.३	५३.३	६३.१	६९.५	७४.१

पर यदि इन्हीं अंकों को इस हिसाब से व्यक्त किया जाय कि सब में नाइट्रोजन १०० हो, तो ऑक्सीजन की मात्रा क्रमशः निम्न होगी—

	५७	११४	१७१	२२८	२८५
अथवा	१	२	३	४	५

अतः १०० भाग नाइट्रोजन के साथ संयुक्त ऑक्सीजन इन यौगिकों में एक सीधे गुणित अनुपात १ : २ : ३ : ४ : ५ में है।

३—सन् १७९२-९४ में रिक्टर (Richter) ने *'तुल्य-अनुपात का नियम'* या *'व्युत्क्रम अनुपात का नियम'* प्रतिपादित किया। यदि क पदार्थ की $म_1$ मात्रा ख पदार्थ की $म_2$ मात्रा से संयुक्त होकर यौगिक क ख बनता है, और यदि क पदार्थ की $म_1$ मात्रा ग पदार्थ की $म_3$ मात्रा से संयुक्त होकर कग यौगिक बनाती है, तो खग यौगिक बनने के लिये ख की $म_2$ मात्रा और ग की $म_3$ मात्रा चाहिये, अर्थात् 'क' की अपेक्षा से ख और ग की मात्राओं की तुलना स्थापित की जा सकती है।

चित्र १२

२३ ग्राम सोडियम १ ग्राम हाइड्रोजन से संयुक्त होकर सोडियम हाइड्राइड बनाता है।

३५·५ ग्राम क्लोरीन १ ग्राम हाइड्रोजन से संयुक्त होकर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनाती है।

∴ २३ ग्राम सोडियम ३५·५ ग्राम क्लोरीन से संयुक्त होकर सोडियम क्लोराइड बनावेगा।

किसी तत्त्व का वह भार जो १ इकाई भार हाइड्रोजन से संयुक्त हो सके, अथवा जो १ इकाई भार हाइड्रोजन को निकाल सके, तत्त्व का तुल्यांक भार कहलाता है।

हाइड्रोजन सबसे हलका है, अतः इसे तुल्यांकभार निकालने में आदर्श माना जाता है।

८ भाग ऑक्सीजन भार की दृष्टि से एक भाग हाइड्रोजन के तुल्य है। और ३५·४६ भाग क्लोरीन भी एक भाग हाइड्रोजन के तुल्य है। अतः कभी कभी ८ भाग ऑक्सीजन अथवा ३५·४६ भाग क्लोरीन की अपेक्षा से भी तुल्यांक-भार निकालते हैं।

४—सन् १८०८ में गे-लूसाक (Gay Lussac) ने *'गैसीय आयतनों का नियम'* प्रतिपादित किया। यदि कई गैसों के बीच में रसायनिक प्रति-

क्रिया हो तो प्रतिक्रिया करने वाली गैसों के आयतनों और प्रतिक्रिया के परिणाम-स्वरूप बनी गैसों के आयतनों में सीधा अनुपात होता है।

१ आयतन ऑक्सीजन २ आयतन हाइड्रोजन के साथ २ आयतन पानी की भाप देता है।

१ आयतन क्लोरीन १ आयतन हाइड्रोजन के साथ २ आयतन हाइड्रोजन क्लोराइड गैस देता है।

१ आयतन नाइट्रोजन ३ आयतन हाइड्रोजन के साथ २ आयतन अमोनिया गैस देता है।

कणाद का परमाणुवाद—जैसा कहा जा चुका है, परमाणु की सबसे पहली कल्पना कणाद मुनि के वैशेषिक-दर्शन में आरंभ हुई। वैशेषिक-दर्शन में पृथिवी, आप, तेज, वायु, आकाश, काल, दिग् (space), मन और आत्मा ये नौ द्रव्य माने गये हैं। इनमें से पहले ५ का संबंध रसायन से है। इन पहले पांचों में रूप, रस, गन्ध, स्पर्श, और शब्द के अतिरिक्त संख्या (number), परिमाण (dimension and measures), पृथक्त्व, संयोग, विभाग, गुरुत्व (gravity), द्रवत्व (fluidity) और स्नेह (oiliness) ये गुण माने गये हैं। साथ ही साथ कुछ कर्म माने गये हैं, जैसे उत्क्षेपण (buoyancy), अवक्षेपण (settling down), आकुंचन (contraction), प्रसारण (expansion), गमन (motion) और वेग (velocity)। संयोग (combination) और विभाग (decomposition) अथवा संश्लेषण (synthesis) और विश्लेषण (analysis) की विशेष मीमांसा की गई है।

कणाद ने तत्त्वों से साथ निम्न गुणों का संबंध माना है—

पृथिवी—स्पर्श, रूप, रस, गन्ध

आप—स्पर्श, रूप, रस, द्रवत्व, स्निग्धत्व

तेज—स्पर्श, रूप

वायु—स्पर्श

आकाश—केवल शब्द (sound)

वैशेषिक ने यह भी लिखा है कि घी, लाख, मधु आदि धातु पदार्थों में, और त्रपु (रांगा), सीसा, लोह, रजत, और सुवर्ण आदि धातुओं में अग्नि-संयोग से आप या जल के समान द्रवत्व (fluidity) उत्पन्न होता है।

वैशेषिक ने इस सिद्धान्त का प्रतिपादन किया है कि जो गुण कारण (cause या reactants) में होते हैं, वे कार्य्य (effect या resultants) में भी पाये जाते हैं। गुरुत्व एक गुण है अतः जितना गुरुत्व (weight) कारण पदार्थों (reactants) में होगा, उतना ही गुरुत्व कार्य्य पदार्थों (resultants) में भी होना चाहिए। इस प्रकार भार या मात्रा की अविनाशता (law of conservation) के सिद्धान्त की नींव पड़ती है। इसे ही "द्रव्य का नित्यत्व" कहते हैं। द्रव्य के नित्यत्व के साथ साथ शक्ति (energy) का नित्यत्व भी माना जा सकता है।

वैशेषिक ने परिमाण की दृष्टि से पदार्थों के दो भेद किये हैं, अणु (micro) और महत् (macro)। वैशेषिक अणु और परमाणु में भेद नहीं करता। अणु ही सब से सूक्ष्म (ह्रस्व) है। अपने सूक्ष्म रूप में यह नित्य (indivisible) है। अणु में लंबाई, चौड़ाई, मोटाई नहीं है। यह बिन्दु के समान गोल है, अतः इसे "परिमण्डल" (spheroidal) भी कहते हैं।

वैशेषिक में निम्न शब्दों का भी प्रयोग हुआ है, जो भिन्न रासायनिक और भौतिक क्रियाओं को प्रकट करते हैं—

अभिघात—detonation
नोदन—excite or initiate
उद्सन—upthrust
विष्फोटन—explosion
अभिसर्पण—attraction, capillary
पतन—fall
स्यन्दन—flow, downward
आरोहण—rise, upward
आपीडन—motion under pressure
विलयन—melting
संघात—freezing
विस्फूर्जथु—spark and thunder
स्तनयित्नु— " "
ज्वलन—inflammation
अपसर्पण—diffusion
उपसर्पण—coming close
आवरण—super-imposition
प्रोक्षण—rinsing

कीमियागीरी और लोहे से सोना बनाना—सुना जाता है कि पारस एक ऐसा पत्थर था, जिसके स्पर्शमात्र से लोहा स्वर्ण में परिणत हो जाता है। यह भी आवश्यक नहीं कि लोहा ही स्वर्ण बने, अन्य धातुएँ भी इसके संसर्ग से स्वर्ण के समान मूल्यवान धातुएं बन जाती थीं। पारस पत्थर किसी को प्राप्त हुआ हो या न हुआ हो, पर इसके अस्तित्व में साधारण जनता को ही नहीं, प्रत्युत अनेक देशों के विद्वानों को भी विश्वास था।

पारस पत्थर को संस्कृत में स्पर्श-मणि या स्पर्श-उपल कहा जाता है। पारस शब्द स्पष्टतः 'स्पर्श' का अपभ्रंश है। अंग्रेज़ी में इसे तत्त्ववेत्ताओं का पत्थर— Philosopher's Stone और जर्मन भाषा में "Der Stein der Weisen" कहते हैं। पाँचवी शताब्दी में अलकीमियों का एक प्रसिद्ध लेखक पानोपोलिस वासी ज़ोसीमोस (Zosimos of Panopolis) था। उसने एक ऐसे रस का उल्लेख किया है, जिससे चांदी सोने में परिणत हो सकती थी। इस रस का नाम सिनीसियेास (Synesios) ने मर्क्यूरियस फिलोसोफोरम (mercurius philosophorum) रक्खा। यूनान और मिस्र देश में बहुत से लोगों ने इस प्रकार के रस पर प्रयोग किये। अरब वालों ने भी इस पारस को प्राप्त करने का कई बार यत्न किया। सन् १०६३ के लगभग पौल (Paul) नामक एक ईसाई यहूदी ने जर्मनी में यह घोषणा की कि मैंने यूनान में ताँबा से सोना बनाना सीखा है। इसके बाद से ही योरोप के अन्य देशों में भी इस बात की सदा चर्चा रहने लगी कि क्या साधारण धातुएं बहुमूल्य धातुओं में परिणत की जा सकती हैं। १३ वीं शताब्दी के तत्त्ववेत्ताओं को—जैसे विनज़ेञ्ज (Vinzenz), एलबर्टस मैगनस, रोजर बेकन, आरनेाल्डस विल्लानो वेनस, और रेमण्ड लली को—इस पारस पत्थर की विद्यमानता में पूर्ण विश्वास था। अरस्तू और अन्य यूनान एवं मिश्र के दार्शनिकों की शिक्षाओं के आधार पर ये इस बात को अवश्य मानते थे कि एक धातु दूसरी धातु में परिणत की जा सकती है। टामस एक्विनस ने अपनी शिक्षाओं-द्वारा इस विचार को और भी दृढ़ कर दिया था।

रोगर बेकन (१२१४-१२९४) न केवल यह मानता था कि थोड़े से ही पारस मणि-द्वारा लाखों गुनी भारी तुच्छ धातु मूल्यवान धातु में परिवर्तित हो जायगी, प्रत्युत उसकी यह भी धारणा थी कि इसके स्पर्श से मनुष्य की जीवन-आयु भी बढ़ सकती है। रेमण्ड लली ने (१२३५-१३१५) तो सबसे अधिक निश्चयात्मक शब्दों में यह घोषणा की थी कि 'यदि समुद्र पारे के होते तो मैं उन सब को सोने का बना देता।' केवल सोना ही नहीं, वह तो तुच्छ धातुओं को भी बहुमूल्य रत्नों में परिणत कर सकने का गर्व करता था। वह इन्हीं विधियों-द्वारा मनुष्य को पूर्ण स्वस्थ और अमर जीवन वाला भी बना देना चाहता था।

चौदहवीं और पन्द्रहवीं शताब्दी में भी कुछ लोग ऐसे थे जिनके विषयमें यह अनुमान किया जाता था कि उनको पारसमणि प्राप्त है (जैसे निको-

लस फ्लेमल, आइज़ाक होलमंडस, काउएट बर्नार्डो, और सर जार्ज रिप्ले)। इन अलकीमियों को राज्य का भी आश्रय बहुत मिला था, क्योंकि यदि उनकी विद्या सत्य और समर्थ हो सके तो राजाओं के कोष में धन की कभी कमी न रहेगी। पर सम्भवतः इन आश्रयदाताओं को इन रसायनज्ञों से कभी सन्तोष न हुआ क्योंकि वे कभी असली सोना न बना सके और इनके छल कपट के लिए अनेक बार अति कठोर दण्ड रूप पुरस्कार दिये गये। चतुर्थ हेनरी ने तो इंगलैण्ड में इस प्रकार के कार्य्य के विरुद्ध राज्य-नियम ही बना दिया था, पर छठे हेनरी ने फिर इन्हें प्रोत्साहन दिया और फलतः सिक्कों में जाली या कपटी धातुओं का प्रयोग बेधड़क होने लगा। फ्रान्स के सातवें चार्ल्स को भी ली-कोर (Le Cor) नामक रसायनज्ञ ने कृत्रिम धातु बनाने का लोभ दिलाया। इस समय चार्ल्स का इंगलैण्ड से युद्ध हो रहा था, और उसे धन की आवश्यकता भी थी। पर रसायनज्ञ की सेवाओं का फल यह हुआ कि नकली धातुओं के कारण उसके देश पर ऋण और भी बढ़ गया।

सोलहवीं शताब्दी के आरम्भ में रसायन विद्या ने अधिक नियमित रूप में उन्नति करनी आरम्भ की। जर्मनी के बेसिल वेलेण्टाइन ने "प्राचीन तत्त्ववेत्ताओं के अति प्रसिद्ध पत्थर" (Von dem grossen Stein der Uralten Weisen) नाम की एक पुस्तक भी लिखी जिस में उसने धातुविद्या का उल्लेख किया।

क्या बात है जिससे लोग इस बात के प्रयत्न में लगे रहे, कि तुच्छ धातुओं को मूल्यवान धातुओं में परिणत कर देना चाहिए? मिश्र आदि देशों में तप्ववेत्ताओं ने इस शिक्षा का प्रचार किया था कि सभी धातुएं कई पदार्थों से मिलकर बनी हुई हैं। इन पदार्थों को भिन्न-भिन्न अनुपातों में मिलाने से अनेक धातु बन सकती हैं। यदि तुच्छ धातु में से किसी पदार्थ का कुछ अंश निकाल लिया जाय अथवा यदि कोई अन्य पदार्थ मिला दिया जाय तो मूल्यवान धातु बन सकती है। जब कभी किसी पदार्थ के संयोग से धातु के रंग में परिवर्तन हुआ, तो लोग समझने लगते थे कि नयी धातु बन रही है। यदि किसी पदार्थ में सुनहरा रङ्ग आ गया तो बस वे यह समझने लगे कि अब सोना बन जाने में देर ही क्या है। वस्तुतः प्रत्येक सुनहरी चीज़ सोना नहीं है और न प्रत्येक रुपहली चीज चाँदी ही है। यदि किसी धातु पर सुनहरा रङ्ग चढ़ा दिया जाय तो वह सोना नहीं हो जायगी। पर एलेक्ज़ेण्ड्रिया के मध्यकालीन रसायनज्ञ रङ्ग-परिवर्तन को ही धातु-परिवर्तन समझने

लगे। अरस्तू और अफ़लातून दोनों ही तत्त्वों के परिवर्तन में विश्वास रखते थे और उनकी शिक्षाओं का मिश्र में बड़ा सम्मान था।

एलबर्टस मैगनस की धारणा थी कि धातु तीन चीज़ों से मिलकर बनी होती हैं, संखिया, गन्धक और पानी। पर आर्नेलस विल्लानोवेनस और लल्लसका विचार था कि प्रत्येक धातु में गन्धक और पारा होता है। गेबेर के नाम से जो लेख मिलते हैं, उन में भी यही धारणा पुष्ट की गयी है कि भिन्न-भिन्न मात्राओं में भिन्न-भिन्न शुद्धता का गन्धक और पारा मिला देने से ही पृथक्-पृथक् धातुएँ बन सकती हैं।

इन धातुओं में ज्यों-ज्यों पारे की मात्रा और शुद्धता बढ़ती जायगी, त्यों-त्यों तुच्छ धातु मूल्यवान् होती जायगी। गेबर ने इसमें सफलता प्राप्त करने के लिए भस्मीकरण, ऊर्ध्वपातन, स्रावण, विलयन, अवक्षेपण, मणिभीकरण आदि विधियों को जन्म दिया। धातुओं में पारे की विद्यमानता के कारण चमक, घनवर्धनीयता, द्रवणता, आदि धात्विक गुण होते हैं, और गन्धक होने के कारण बहुत सी धातुएं आग में रखने पर भस्म हो जाती हैं। अति मूल्यवान् धातुओं पर (जैसे सोने पर) आग का प्रभाव नहीं होता, अतः यह माना गया कि इसमें गन्धक नहीं है और यह शुद्ध पारा है। पर जैसा पारा मिलता है. वह द्रव है और आग पर रखने से उड़ जाता है, अतः यह भी माना गया कि यह शुद्ध पारा नहीं है, इसमें थोड़ा सा गन्धक मिला हुआ है, जिसके कारण इस पर आग का प्रभाव पड़ता है।

पन्द्रहवीं शताब्दी में आइज़ाक होल्लेण्डस ने यह कल्पना प्रस्तुत की कि धातु में पारा और गन्धक के अतिरिक्त एक तीसरी चीज़ 'लवण' भी होती है। पारा धातु-गुणों का कारण है, गन्धक अग्नि के संयोग से भस्म होने का और नमक ठोसपन का और अग्नि के प्रभाव के प्रतिरोधक होने का।

अस्तु, कुछ हो, इन सिद्धान्तों के कारण लोगों का विश्वास यह अवश्य था कि यदि पारा, गन्धक, लवणादि के अनुपातों को वश में कर लिया जाय तो तुच्छ धातुओं से बहुमूल्य धातुएं बनाई जा सकती हैं। लल्ली (Lully.) के "टेस्टेमेण्टम नोविस्सिमम" 'Testamentum Novissimum' में यहाँ तक उल्लेख है कि 'इस पारस ओषधि की एक छोटी सी मात्रा मटर के दाने के बराबर लो। इसे एक सहस्र औंस पारे पर डाल दो, तो यह लाल चूर्ण में परिणत हो जायगा। इस लाल चूर्ण का एक औन्स लेकर १३०० औन्स पारे में फिर मिला दो, तो फिर सब का सब पारा लाल चूर्ण में परिवर्तित हो जाएगा।

इसका फिर एक औंस लेकर १००० औन्स पारे पर डालो। अब जो लाल ओषधि मिले उसका एक औन्स लेकर फिर १००० औन्स पारे में मिलाओ। फिर जो लाल पदार्थ मिले उसके एक औन्स को फिर १००० औन्स पारे में मिलाओ। इस अन्तिम बार की प्रक्रिया में जो लाल रस तैयार होगा उसके एक औन्स को १००० औन्स पारे से मिलाने पर ऐसा सोना बन जायगा, जैसा कि खानों के अन्दर भी न पाया जाता हो। कुछ दिन ये कल्पनायें केवल कल्पनायें ही रह गयीं। अलकीमियों के ये स्वप्न कभी सफल न हुए। यद्यपि इन प्रयोगों ने रसायन शास्त्र को प्रोत्साहन तो अवश्य दिया, पर लोहे या पारे से सच्चा सोना कभी न बन सका।

पाश्चात्य रसायनज्ञों ने तत्त्व (Elements) शब्द का प्रयोग तो बहुत प्राचीन काल से किया, पर तत्त्व की ठीक ठीक परिभाषा उन्होंने कभी न दी। वह तो केवल दार्शनिक युग था जब पृथिवी, जल, वायु और अग्नि को मौलिक पदार्थ माना जाता था, पर इस तत्त्ववाद ने रसायनज्ञों की सहायता न की। इसके अनन्तर अन्य अनेक तत्त्वों की कल्पना प्रचलित हुई, जैसे धातुओं को पारा, गन्धक, नमक, जल, संखिया आदि से मिलाकर बना हुआ माना गया। रॉबर्ट बॉयल (१६६१) ने अपनी पुस्तक 'Chemista Scepticus' में अरस्तू और अलकीमियों के तत्त्वों का खंडन किया। उसने यह धारणा प्रस्तुत की कि यौगिक पदार्थों के उन अंशों का नाम तत्त्व है जो यौगिक में से पृथक् भी किये जा सकते हैं और जिनका पुनः विभाग करने से कोई अन्य भिन्न अंश न प्राप्त हो। रसायनज्ञों ने इस परिभाषा के आधार पर यौगिकों का विभाजन आरम्भ किया, और अनेक तत्त्व प्राप्त किये। लेवोयज़िये, प्रीस्टले, कैवेण्डिश, शीले, आदि ने तरह-तरह की गैसें तैयार कीं और बाद को डाल्टन, गेलूज़क, डूलङ्ग-पेटीट, एवेगैड्रो, बर्ज़ीलियस आदि ने परमाणुवाद की नींव डाली। अब रसायनज्ञों को यह विश्वास होने लगा कि एक तत्त्व किसी भी दूसरे तत्त्व में रासायनिक विधि द्वारा परिणत नहीं किया जा सकता। लोहा, चाँदी, पारा, ताँबा और सोना ये सब तत्त्व हैं, ये किन्हीं दो भिन्न पदार्थों के संयोग से मिल कर बने हुए नहीं हैं। अतः किसी भी विधि से यह संभव नहीं है कि लोहा, पारा या ताँबा बदल कर सोना हो जाय। ऐसा पारस-मणि होना असंभव है जिसके स्पर्श-मात्र से एक तत्त्व दूसरा तत्त्व बन जाय। अलकीमियों ने जिन रसों के प्रयोग से धातुओं के रंगों में परिवर्तन किया था, उनसे तत्त्व कभी परिवर्तित नहीं हुए, केवल नये यौगिक ही बने। हम यह निश्चयपूर्वक

कह सकते हैं कि अलकीमिया लोग कभी लोहे से सोना नहीं बना पाये। १८ वीं और १९ वीं शताब्दी के रसायनज्ञों ने अपने मस्तिष्क से इस सनक को निकाल दिया कि वे एक तत्त्व को दूसरे तत्त्व में परिणत करने का प्रयत्न करें। भिन्न भिन्न तत्त्वों के संयोग से तरह-तरह के यौगिक बनाना रसायनज्ञों का ध्येय बन गया।

चित्र १३-जान डाल्टन (१७६६-१८४४)

वर्तमान तत्त्व और परमाणु-भार—अट्ठारहवीं शताब्दी के आरम्भ में ही डाल्टन, ऐवेगेड्रो और कैनिज़ेरो ने आधुनिक वैज्ञानिक परमाणुवाद की नींव डाली। बॉयल ने पहले ही तत्त्वों की परिभाषा दी थी, पर वह यह निश्चित नहीं कर सका कि तत्त्व कितने हैं। तत्त्वों के सूक्ष्मतम कणों का नाम परमाणु रक्खा गया। परमाणु और अणु का भेद आरम्भ में तो ठीक ठीक समझा न जा सका, पर बाद को यह स्पष्ट हो गया कि तत्व या यौगिकों के वे सूक्ष्मतम कण जो स्वतन्त्र रूप में रह सकते हों, और जिनमें इन तत्त्वों या यौगिकों के गुण पाये जाते हों, "अणु" (Molecules) कहलाते हैं। अणुओं के विभाजन पर परमाणु मिलते हैं। यह विशेष परिस्थितियों को छोड़ कर कभी मुक्त अवस्था में नहीं मिलते, सदा संयुक्त अवस्था में अणुओं के रूप में ही पाये जाते हैं। परमाणुओं की अपेक्षा से ही रासायनिक प्रतिक्रियायें व्यक्त की

परमाणु-संख्या	तत्त्व	संकेत	तत्त्व (हिन्दी)	संकेत	वि० प० का नाम	संकेत	परमाणुभार	समस्थानिक
१३	Aluminium	Al	ऐल्यूमीनियम	ऐ	स्फटम्	स्फ	२६·९७	२७
५१	Antimony	Sb	ऐण्टिमनी, स्टीबियम	स्ट	आंजनम्	आ	१२१·७६	१२१,१२३
१८	Argon.	A	आर्गन	आ	आलसीम्	ल	३९·९४४	४०,३६,३८
३३	Arsenic	As	आर्सेनिक	अ	संक्षीणम्	क्ष	७४·९१	७५
५६	Barium	Ba	बेरियम	बे	भारम्	भ	१३७·३६	१३८,१३७,१३६,१३५,१३४,१३०, १३२
४	Beryllium	Be	बेरीलियम	ब	बेरीलम्	बे	९·०२	९,८
८३	Bismuth	Bi	बिसमथ	बि	विशद	वि	२०९·००	२०९
५	Boron	B	बोरन	बो	टंकम्	टं	१०·८२	११,१०
३५	Bromine	Br	ब्रोमीन	ब्र	अरुणिन्	रु	७९·९१६	७९,८१
४८	Cadmium	Cd	कैडमियम	का	संदस्तम्	सं	११२·४१	११४,११२,११०,१११,११३,११६, १०६,१०८
५५	Caesium	Cs	सीज़ियम	सी	व्योमम्	वो	१३२·९१	१३३
२०	Calcium	Ca	कैलसियम	कै	खटिकम्	ख	४०·०८	४०,४४,४२,४८,४३,४६
६	Carbon	C	कार्बन	क	कर्बन	क	१२·०१	१२,१३
५८	Cerium	Ce	सीरियम	स	सृजकम्	सृ	१४०·१३	१४०,१४२,१३६;१३८
१७	Chlorine	Cl	क्लोरीन	क्ल	हरिन्	ह	३५·४५७	३५,३७

२४	Chromium	Cr	क्रोमियम	क्र	रागम्	रा	५२·०१	५२,५३,५०,५४
२७	Cobalt	Co	कोबल्ट	को	कोबल्टम्	को	५८·९४	५९,५७
४१	Columbium	Cb	कोलम्बियम	कु	—	—	९२·९१	—
२९	Copper	Cu	कॉपर, ताँबा, ताम्र	ता	ताम्रम्	ता	६३·५७	६३,६५
६६	Dysprosium	Dy	डिस्प्रोसियम	ड	दारुणम्	दा	१६२·४६	१६४,१६२,१६३,१६१
६८	Erbium	Eb	एरबियम	ए	एरबम्	ए	१६७·२	१६६,१६८,१६७,१७०
६३	Europium	Eu	यूरोपियम	यू	यूरोपम	यू	१५२·०	१५३,१५१
९	Fluorine	F	फ़्लोरीन्	फ	प्लविन	प्ल	१९·००	१९
६४	Gadolinium	Gd	गैडोलीनियम	गा	गन्दलनम्	गं	१५६·९	१५६,१५८,१५५,१५७,१६०
३१	Gallium	Ga	गैलियम	गै	गालम्	गा	६९·७२	६९,७१
३२	Germanium	Ge	जर्मेनियम	ज	जर्मनम्	ज	७२·६	७४,७२,७०,७३,७६
७९	Gold	Au	गोल्ड, सोना, स्वर्ण	स्व	स्वर्णम्	स्व	१९७·२	१९७
७२	Hafnium	Hf	हैफनियम	है	हैफनम्	है	१७८·६	१८०,१७८,१७७,१७९,१७६,१७४
२	Helium	He	हीलियम	ही	हिमजन	हि	४·००३	४
६७	Holmium	Ho	हौलमियम	हौ	हौलमम्	हौ	१६४·९४	१६५
१	Hydrogen	H	हाइड्रोजन	ह	उदजन	उ	१·००८१	१,२,३
४९	Indium	In	इण्डियम	डि	नीलम्	नी	११४·७६	११५,११३
५३	Iodine	I	आयोडिन	इ	नैलिन्	नै	१२६·९२	१२७

परमाणु-संख्या	तत्त्व	संकेत	तत्त्व (हिन्दी)	संकेत	वि० प० का नाम	संकेत	परमाणुभार	समस्थानिक
७७	Iridium	Ir	इरीडियम	री	इन्द्रम्	इ	१९३·१	१९३,१९१
२६	Iron	Fe	आयरन, लोहा	लो	लोहम्	लो	५५·८५	५६,५४,५७,५८
३६	Krypton	Kr	क्रुप्टन	क्रु	गुप्तम्	गु	८३·७	८४,८६,८२,८३,८०,७८
५७	Lanthanum	La	लैन्थेनम	लै	लीनम्	ली	१३८·९२	१३९
८२	Lead	Pb	सीसा, लेड	सी	सीसम्	सी	२०७·२१	२०८,२०६,२०७ आदि
३	Lithium	Li	लीथियम	ली	शोणम्	शो	६·९४	७,६
७१	Lutecium	Lu	लुटेसियम	लु	लुटेशम्	लु	१७४·९९	१७५
१२	Magnesium	Mg	मेगनीसियम	म	मगनीसम्	म	२४·३२	२४,२५,२६
२५	Manganese	Mn	मैंगनीज़	मा	मांगेनीज़	मां	५४·९३	५५
४९	Masurium	Ma	मैसूरियम	मै	मैसूरम्	मै	—	—
८०	Mercury	Hg	मरकरी,पारा,पारद	पा	पारद	पा	२००·६१	२०२,२००,१९९,२०१,१९८आदि
४२	Molybdenum	Mo	मॉलिबडीनम	मो	सुनागम्	सु	९५·९५	९८,९६,९५,९२,९४,९७,१००
६०	Neodymium	Nd	नीओडीमियम	नो	नौलीनम्	नौ	१४४·२७	१४२,१४४,१४६,१४० आदि
१०	Neon	Ne	नीअन, नीओन	नी	नूतनम्	नू	२०·१८३	२०,२२,२१
२८	Nickel	Ni	निकेल	नि	नक्कलम्	न	५८·६९	५८,६०,६२,(६१),६४
७	Nitrogen	N	नाइट्रोजन	न	नोषजन	नो	१४·००८	१४,१५

७६	Osmium	Os	ऑसमियम	मि	वासम्	वा	१९०·२	१९२,१९०,१८९,१८८,१८८,१,६६
८	Oxygen	O	ऑक्सीजन	ओ	ओषजन	ओ	१६·०००	१६,१८,१७ आदि
४६	Palladium	Pd	पैलेडियम	पै	पैलादम्	पै	१०६·७०	१०४,१०५,१०६,१०८,११०,१०२
१५	Phosphorus	P	फॉसफोरस	फा	स्फुर	स्फु	३०·९८	३१
७८	Platinum	Pt	प्लेटिनम	प्ल	परौष्यम्	प	१९५·२३	१९५,१९६,१९४,१९८,१९२
८४	Polonium	Po	पोलोनियम	पो	पोलोनम्	पो	२१८	अनेक
१९	Potassium	K	पोटैसियम	प	पांशुजम्	पां	३९·०९६	३९,४१,४०
५९	Praseodymium	Pr	प्रेसिओडीमियम	प्र	पलाशलीनम्	श्ल	१४०·९२	१४१
८८	Radium	Ra	रेडियम	रे	रश्मिम्	मि	२२६·०५	२२६,२२३,२२४,२२८
७५	Rhenium	Re	रैनियम	रै	रैनम्	रै	१८६·३१	१८७,१८५
४५	Rhodium	Rh	रोडियम	रो	आड्रम्	ड्र	१०२·९१	१०३,१०१
३७	Rubidium	Rb	रूबिडियम	रू	लालम्	ला	८५·४८	८५,८७
४४	Ruthenium	Ru	रूथेनियम	रु	रुथेनम्	रू	१०१·७	१०२,१०१,१०४,१००,९९,९६
६२	Samarium	Sm	सेमेरियम	स्म	सामरम्	सा	१५०·४३	१५२,१५४,१४७, आदि
२१	Scandium	Sc	स्कैण्डियम	स्क	स्कन्दम्	स्क	४५·१०	४५
३४	Selenium	Se	सेलीनियम	से	शशिम्	श	७८·९६	८०,७८,७६,८२,७७,७४
१४	Silicon	Si	सिलिकन	सि	शैलम्	शै	२८·०६	२८,२९,३०
४७	Silver	Ag	सिलवर,चाँदी,रजत	र	रजत	र	१०७·८८	१०७,१०९
११	Sodium	Na	सोडियम	सो	सैन्धकम्	सै	२२·९९७	२३

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	तत्त्व (हिन्दी)	संकेत	वि० प० का नाम	संकेत	परमाणुभार	समस्थानिक
३८	Strontium	Sr	स्ट्रौंशियम	स्ट्र	स्त्रंशम्	स्त	८७·६३	८८,८६,८७,८४
१६	Sulphur	S	गन्धक, सलफर	ग	गन्धक	ग	३२·०६	३२,३४,३३
७३	Tantalum	Ta	टैण्टलम	टै	तन्तालम्	त	१८०·८८	१८१
५२	Tellurium	Te	टेलूरियम	टे	थलम्	थ	१२७·६१	१३०,१२८,१२६,१२५ आदि
६५	Terbium	Tb	टरब्रियम	ट	टेरवम	टे	१५९·२	१५९
८१	Thallium	Tl	थैलियम	थै	थैलम्	थै	२०४·३९	२०३,२०५
९०	Thorium	Th	थोरियम	थो	थोरम्	थो	२३२·१२	अनेक
६९	Thulium	Tm	थूलियम	थू	थूलम्	थू	१६९·४	१६९
५०	Tin	Sn	टिन, वंग, राँगा	टि	वंगम्	व	११८·७०	१२०,११८,११६,११९,११७,१२४
२२	Titanium	Ti	टाइटैनियम	टा	टिटेनम्	टि	४७·९	४८,४६,४७,४९,५० आदि
७४	Tungsten	W	टंगस्टन, वुल्फ्राम	वु	वुल्फ्रामम्	वु	१८३·९२	१८४,१८६,१८२,१८३,१८०
९२	Uranium	U	यूरेनियम	यू	यिनाकम्	यि	२३८·०७	२३८,२३४
२३	Vanadium	V	वेनेडियम	वे	वलदम्	व	५०·९५	५१
५४	Xenon	Xe	ज़ीनन	जी	अन्यजन	अ	१३१·३	१२९,१३२,१३१ आदि
७०	Ytterbium	Yb	यिटरब्रियम	यि	योत्रिबम्	यी	१७३·०४	१७४,१७२,१७३ आदि
३९	Yttrium	Y	यिट्रियम	यी	यित्रम्	य	८८·९२	८९
३०	Zinc	Zn	ज़िंक, यशद, जस्ता,	य	दस्तम्	द	६५·३८	६४,६६,६८,६७,७०
४०	Zirconium	Zr	ज़रकोनियम	ज़ि	जिरकुनम्	ज़ि	९१·२२	९०,९२,९४,९१,९६

जाती हैं। एक तत्व के सब परमाणु एक ही प्रकार के होते हैं। पर भिन्न-भिन्न तत्वों के परमाणु परस्पर भिन्न होते हैं। यह विभिन्नता लगभग सभी रासायनिक और भौतिक गुणों में पाई जाती है, प्रत्येक तत्व के परमाणु का परमाणुभार (atomic weight) भी अलग अलग है। प्रत्येक तत्व की एक निजी क्रम संख्या है जिसे "परमाणु-संख्या" (atomic number) कहते हैं। पीछे दी सारणी में तत्वों के नाम, संकेत, परमाणुसंख्या और परमाणु-भार दिये गये हैं। साथ ही साथ "विज्ञान परिषद् प्रयाग" ने तत्वों के जो नाम और संकेत दिये थे, उनको भी यहाँ दिखा दिया गया है। इस पुस्तक में हम अंग्रेजी संकेतों का ही प्रयोग करेंगे।

परमाणुभार निकालने की विधियाँ—तत्वों के परमाणुभार पीछे दी गयी सारणी में अंकित हैं। हाइड्रोजन का परमाणुभार आदर्श रूप में पहले १ मान लिया गया था, और इसकी अपेक्षा से अन्य तत्वों के परमाणुभार व्यक्त किये जाने लगे, पर बाद को यह अनुभव हुआ कि तत्वों के परमाणुभारों को ऑक्सीजन की अपेक्षा से व्यक्त करना अधिक सुविधाजनक है। अतः अब परमाणुभार के लिये ऑक्सीजन आदर्श माना जाता है। इसका परमाणु-भार पूर्णतः १६·००० मान लिया गया है। इसकी अपेक्षा से हाइड्रोजन का परमाणुभार १·००८१ है।

इस सम्बन्ध में यह जानना मनोरञ्जक होगा कि डाल्टन ने १८०३ में हाइड्रोजन को १ और ऑक्सीजन को १६ माना था। हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का संबंध अनिश्चित रहा और इस आधार पर स्टास (Stas) ने १८६०-६१ में यह चाहा कि ऑक्सीजन को १६ निश्चित रूप से मान कर धातुओं के परमाणुभार ऑक्सीजन की अपेक्षा से व्यक्त किये जायँ। १८२५ में थामसन (Thomsen) ने ऑक्सीजन भार को १ माना था, और वुलेस्टन (Wollaston) ने १८१४ में इसे १०, स्टास ने १६ और बर्ज़ीलियस ने १०० माना। पर अब तो सभी ऑक्सीजन का परमाणुभार १६ मानते हैं।

परमाणुभार अनेक विधियों से निकाले जाते हैं। कुछ विधियाँ संक्षेप में यहाँ दी जाती हैं—

केनीत्सारो-विधि—वाष्पशील यौगिकों का अणुभार निकाल कर उनके आधार पर तत्व के परमाणुभार को निर्धारित करने की विधि केनीत्सारो (Cannizzaro) ने दी। उदाहरणतः, कार्बन कई प्रकार के वाष्पशील

यौगिक देता है। इन यौगिकों के वाष्पघनत्व आसानी से निकाले जा सकते हैं। और अणुभार = २ × वाष्पघनत्व। अतः अणुभार आसानी से निकल आता है। प्रत्येक यौगिक में कितने प्रतिशत कार्बन है, यह भी सरलता पूर्वक निकाल सकते हैं। किसी यौगिक में कार्बन की न्यूनतम मात्रा कितनी है, इस आधार पर कार्बन के परमाणुभार की कल्पना कर सकते हैं क्योंकि किसी भी यौगिक में १ परमाणु से कम तो कार्बन हो ही नहीं सकता। नीचे दिये हुये कार्बन यौगिकों के अणुभार आदि से यह बात स्पष्ट है।

कार्बन यौगिक	अणुभार	तौल की दृष्टि से अनुपात	प्रति अणु में कार्बन की मात्रा
कार्बन एकौक्साइड	२८	C : O : : ३ : ४	१२
कार्बन द्वि ऑक्साइड	४४	C : O : : ३ : ८	१२
मेथेन	१६	C : H : : ३ : १	१२
एथिलीन	२८	C : H : : ६ : १	१२ × २ = २४
प्रोपिलीन	४२	C : H : : ६ : १	१२ × ३ = ३६

क्योंकि कार्बन का कोई भी यौगिक ऐसा नहीं है जिसके अणुभार में कार्बन की मात्रा १२ से कम हो, अतः यही संभव है कि कार्बन का परमाणु भार १२ है।

ड्यूलौं और पेटी (Dulong and Petit) की विधि—सन् १८१६ में इन रसायनज्ञों ने यह विचित्र बात देखी कि ठोस तत्वों के परमाणुभार और उनके आपेक्षिक तापों का गुणनफल ६·०-६·४ के लगभग होता है। इस गुणनफल को परमाणु-ताप कहते हैं।

परमाणु-ताप = परमाणुभार × आपेक्षिक ताप = ६·०-६·४

नीचे की सारणी से यह बात कुछ स्पष्ट हो सकती है—

तत्त्व	परमाणुभार	आपेक्षिक ताप	परमाणु-ताप
लीथियम	६·९४	०·९४०८	६·५३
ऐल्यूमीनियम	२७·०	०·२१४३	५·८१
लोहा	५५·८५	०·१०९८	६·१२
ताँबा	६३·५७	०·०९२३	५·८८
चाँदी	१०७·८८	०·०५५९	६·०३
सोना	१९७·२	०·०३०४	६·२५
सीसा	२०७·२१	०·०३१५	६·५२

अब मान लीजिये कि हमें बिसमथ का परमाणुभार निकालना है। बिसमथ के यौगिकों का विश्लेषण करके पता चला कि इसका तुल्यांक-भार (equivalent weight) ६९'६७ है अतः इसका परमाणुभार इस तुल्यांक भार को १, २, ३, ४, ५ या इसी प्रकार की किसी पूर्ण संख्या से गुणा करने पर निकलेगा, पर किस संख्या से गुणा किया जाय, यह निश्चित करना है।

ड्यूलौं और पेटी के नियम से

$$\text{परमाणुभार} = \frac{६'४}{\text{आपेक्षिक ताप}} \quad \text{(लगभग)}$$

बिसमथ का आपेक्षिक ताप ०'०३०५ है।

$$\therefore \text{बिसमथ का परमाणुभार} = \frac{६'४}{०'०३०५}$$
$$= \text{२११ के लगभग}$$

परमाणु भार को तुल्यांक-भार से भाग देकर तत्त्व की संयोज्यता (Valency) निकलती है। अतः

$$\frac{\text{परमाणुभार}}{\text{तुल्यांक-भार}} = \text{बिसमथ की संयोज्यता} = \frac{२११}{६९'६७} = ३'१$$
$$= ३ \text{ (पूर्ण संख्या में)}$$

संयोज्यतायें पूर्ण संख्या में होती हैं। अब हम इससे यह निश्चय-पूर्वक कह सकते हैं कि बिसमथ का परमाणुभार बिसमथ के तुल्यांक-भार को ३ से गुणा करने पर निकल आवेगा।

$$\text{बिसमथ का परमाणुभार} = ६९'६७ \times ३ = २०९'०१$$

यह स्मरण रखना चाहिये कि इस विधि में आपेक्षिक ताप के आधार पर संयोज्यता निश्चित करते हैं, और रासायनिक विश्लेषण की विधि से तुल्यांक-भार निकालते हैं। और फिर परमाणुभार निश्चित कर लेते हैं।

इसे हम एक और उदाहरण से स्पष्ट करेंगे। जिस समय इंडियम तत्त्व की खोज हुई, इसके क्लोराइड के विश्लेषण से पता चला कि इसमें इंडियम ३७'८ भाग और क्लोरीन ३५'४६ भाग है। अतः इसका तुल्यांक-भार ३७'८ हुआ। (तुल्यांक-भार वह मात्रा है जो १ भाग हाइड्रोजन, या ८ भाग ऑक्सीजन या ३५'४६ भाग क्लोरीन से संबन्धित हो)।

आरम्भ में यह सोचा गया कि संभवतः इंडियम की संयोज्यता २ हो। यदि ऐसा है, तो परमाणुभार ३७'८ × २ = ७५'६ ठहरता है।

पर इंडियम का आपेक्षिक ताप ०'०५७ निकला, अतः

$$\text{इंडियम का परमाणु भार} = \frac{६\text{'}४}{०\text{'}०५७} = ११२\text{'}३$$

$$\text{अतः इंडियम की संयोज्यता} = \frac{\text{इंडियम का परमाणुभार}}{\text{तुल्यांक-भार}}$$

= २.९७.

= ३ (पूर्ण संख्या)

अतः इंडियम का सच्चा परमाणुभार = तुल्यांक-भार × संयोज्यता

= ३७'८ × ३

∴ = ११३'४

मणिभ-समरूपता का नियम और परमाणुभार—सन् १८१८ में मिकरलिच (Mitscherlich) ने यह बताया कि बहुधा एक ही प्रकार के तत्त्वों के यौगिक भी एक ही जाति के मणिभ देते हैं। मणिभों की यह समरूपता (Isomorphism) तत्त्वों की संयोज्यता निश्चित करने में कभी कभी अच्छी सहायता देती है। उदाहरण के लिये, सेलीनियम और गन्धक तत्त्वों के रासायनिक गुण एक से ही हैं। इनके यौगिक पोटैसियम सेलीनेट और पोटैसियम सलफेट एक ही जाति के समरूप मणिभ देते हैं, अतः सेलीनियम और गन्धक की संयोज्यतायें दोनों यौगिकों में एक ही होनी चाहिये। अतः यदि सोडियम सलफेट (Na_2SO_4) है तो सोडियम सेलीनेट (Na_2SeO_4) होगा। गन्धक की संयोज्यता २ है, अतः सेलीनियम की भी २ होगी।

सेलीनियम का तुल्यांक-भार ३९'५ है, अतः इसका परमाणुभार ३९'५ × २ = ७९'०० हुआ।

ऐलेक्ट्रोन या ऋणाणु—यदि किसी विसर्ग नलिका (चित्र १४) में बहुत विरल दाब (०.०३ मि० मी०) पर गैस ली जाय और उसमें विद्युत् विसर्ग प्रवाहित किया जाय तो ऋणद्वार (कैथोड) से निकलती हुई नीले रंग की दीप्ति दिखायी देती है। सन् १८७६ में इन "रश्मियों" को गोल्डस्टाइन (Goldstein) ने "कैथोड-किरण" नाम दिया था। १८५८ में प्लूकर (Plucker) ने यह भी देखा कि चुम्बक पास लाने पर ये

चित्र १४—क्रूक्स की विसर्ग-नलिका

किरणें अपने मूलमार्ग से विचलित भी हो जाती हैं, और १८६६ में हिटॉर्फ (Hittorf) ने प्रयोगों से यह दिखाया कि यदि अभ्रक पत्र इनके मार्ग में रक्खा जाय तो इन किरणों की छाया भी पड़ती है। ये कैथोड किरणें कैथोड की लम्ब दिशा में चलती हैं। कैथोड किरणें क्या हैं, इस संबंध में बहुत दिनों तक विवाद रहा। क्रूक्स (Crookes) ने १८७६ में यह कल्पना प्रस्तुत की कि ये किरणें द्रव्य का चौथा रूप हैं (तीन साधारण रूप ठोस, द्रव और गैस हैं)। सन् १८६७ में सर जे०जे० थामसन (Thomson) ने यह स्पष्ट सिद्ध किया कि ये किरणें वस्तुतः ऋणविद्युत् वाहक सूक्ष्म कणों का पुंज हैं। इन कणों का नाम एलेक्ट्रोन या 'ऋणाणु' पड़ा। एलेक्ट्रोन का कण इतना सूक्ष्म है कि इसका भार हाइड्रोजन के परमाणु के भार का १।१८३६ अंश है। ऋणाणुके आविष्कार ने परमाणु की रचना व्यक्त करने में बड़ी सहायता दी। ऋणाणु से छोटा और कोई कण अब तक नहीं पाया गया।

रेडियम-धर्मा पदार्थों से निकली किरणें—परमाणु की रचना समझने में रेडियम-धर्मा (रश्मिशक्तिक या रेडियोएक्टिव) पदार्थों ने बड़ी सहायता की। सन् १८६६ में बेकरेल (Becqueral) ने यह दिखाया कि यूरेनियम खनिजों में से कुछ ऐसी किरणें निकलती रहती हैं, जो काले काग़ज़ से ढके हुये फ़ोटोग्राफी-प्लेट को भी प्रभावित कर देती हैं। बाद को थोरियम खनिजों में भी यह गुण पाये गये।

चित्र १५—रेडियम धर्मा पदार्थों से निकली किरणें

मेडेम क्यूरी ने इन गुणों के आश्रय पर ही रेडियम नामक तत्त्व का पता चलाया, जिसमें रश्मिशक्तिक गुण सबसे अधिक है। रेडियम या यूरेनियम से जो किरणें निकलती हैं, वे तीन प्रकार की पायी गयीं—एलफा किरण, बीटा किरण और गामा किरण।

(क) एलफा किरणें धन विद्युत् युक्त छोटे छोटे कणों का पुंज हैं। इन कणों का भार आदि यह बताता है कि ये ऐसे हीलियम परमाणु हैं, जिन पर दो इकाई धन विद्युत् आवेश है। इन्हें हम $^4He_2$ लिख सकते हैं। कणों का भार ४ और इन पर आवेश २ है। इन्हें हम इसलिये द्वयाविष्ट

(Doubly charged) हीलियम परमाणु कह सकते हैं। चुम्बकी क्षेत्र में इन किरणों की दिशा विचलित होती है। धातुपत्र इन किरणों का शोषण कर लेते हैं।

(ख) **बीटा किरणें** ऋणाणुओं के पुंजों से बनी हैं, इन्हें हम ^{0}ऋ$_{-१}$ ($^{0}\epsilon_{-१}$) लिखेंगे। इन पर एक इकाई ऋण विद्युत् आवेश है। इनके कणों का भार लगभग शून्य है। चुम्बकी क्षेत्र में ये किरणें एलफा किरणों वाली दिशा से विपरीत दिशा में विचलित होती हैं। ऐल्यूमीनियम के पतले पत्र के पार जा सकती हैं।

(ग) **गामा किरणें** चुम्बकीय क्षेत्र में विचलित नहीं होतीं। ये किरणें अतिसूक्ष्म तरंग दैर्ध्य की रॉञ्जन रश्मियों के समान हैं। ये कई इञ्च मोटे सीसे के पत्र के भी आरपार चली जाती हैं।

रेडियम-धर्मा पदार्थों में से एलफा और बीटा किरणें स्वतः निकलती रहती हैं, और इनके निकलने पर ये तत्व अन्य तत्त्वों में परिणत होते रहते हैं। परिवर्त्तन की यह शृंखला काफ़ी दूर तक जाती है। एक एलफा कण निकलने पर नये तत्त्व का परमाणुभार ४ इकाई कम हो जाता है, और धन केन्द्र का आवेश भी २ इकाई कम हो जाता है।

$$\text{एलफा कण} = {}^{४}He_{२}$$
$${}^{२३२}Th_{९०} - {}^{४}He_{२} = {}^{२२८}\text{य}_{८८}$$

नया तत्त्व य जो थोरियम से बना, मेसोथोरियम-१ कहलाता है, इसका परमाणु भार २२८ और धन केन्द्र पर आवेश ८८ है। इसी प्रकार अन्य उदाहरण समझने चाहिये।

किसी रेडियम-धर्मा तत्व के केन्द्र में से यदि एक बीटा कण (एलेक्ट्रोन) निकले, तो परमाणुभार में कोई अन्तर नहीं होता, पर केन्द्र का धन आवेश १ इकाई बढ़ जाता है (ऋणाणु का आवेश—१ है जो घटने पर +१ हो जाता है)।

$${}^{२२८}\text{य}_{८८} - {}^{0}\text{ऋ}_{१} = {}^{२२८}\text{र}_{८९}$$

इस प्रकार य से दूसरा तत्त्व र बना, उसे मेसोथोरियम-२ कहते हैं।

परमाणुसंख्या—लार्ड रदरफोर्ड (Rutherford) ने १९११ में यह पहली बार दिखाया कि परमाणुओं के केन्द्र में धन विद्युत् होती है। जितने

भी तत्व हैं, उन सबके धनकेन्द्रों पर पृथक्-पृथक् विद्युत् आवेश है। यदि ऋणाणु के आवेश को ऋण इकाई माना जाय, तो हाइड्रोजन के परमाणु के केन्द्र पर १ धन इकाई आवेश मानना होगा। हीलियम के केन्द्र पर २ धन आवेश है। लीथियम के केन्द्र पर ३ धन आवेश है, बेरीलियम केन्द्र पर ४, बोरन केन्द्र पर ५, कार्बन पर ६, नाइट्रोजन पर ७, ऑक्सीजन पर ८, फ्लोरीन पर ९, और नेओन पर १० है। धन केन्द्र पर स्थित इस आवेश संख्या का ही नाम परमाणु-संख्या है।

परमाणु-संख्या का व्यक्तीकरण सबसे पहले मोसले (Moseley) नामक एक तरुण वैज्ञानिक ने १९१३ में किया। उसने देखा कि जब कैथोड किरणें किसी धातु या अन्य तत्व पर आघात करती हैं, तो उनसे रॉञ्जन किरणें (एक्स-रश्मि) निकलती हैं। यदि मणिभ (ट) द्वारा इन किरणों का विश्लेषण किया जाय तो यह पता चलता है, कि इन रॉञ्जन किरणों का तरंगदैर्घ्य भिन्न भिन्न धातुओं के लिये अलग अलग है। कैथोड किरणें कैलसियम पर आघात करके जो रॉञ्जन किरणें देंगी, उनका तरंग-दैर्घ्य वही न होगा, जो क्रोमियम, मैंगनीज या लोहे में से निकली किरणों का है। मोसले ने प्रयोगों से यह स्पष्ट किया कि—

चित्र १६—एक्सरश्मि यंत्र

$$१/त = क^2 (ल - ख)^2, \text{ या, } \sqrt{१/त} = क (ल - ख)$$

त किरण का तरंग-दैर्घ्य है, क और ख स्थिर संख्यायें है, और ल एक ऐसी संख्या है, जो धातु पर निर्भर है। इस " ल " को " परमाणुसंख्या " कहते हैं। मोसले ने दिखलाया, कि यह परमाणुसंख्या हर एक तत्त्व के लिए अलग अलग है। यह परमाणुसंख्या पूर्णांक है (भिन्न नहीं)। जैसे जैसे तत्त्वों का परमाणुभार बढ़ता जाता है, यह परमाणुसंख्या भी उसी क्रम में बढ़ती जाती है।

आजकल के परमाणुरचना-सिद्धान्त के अनुसार यह परमाणुसंख्या उन ऋणाणुओं की संख्या की भी सूचक है जो धनकेन्द्र के चारो ओर बाहरी

परिधियों में चक्कर लगा रहे हैं। हाइड्रोजन की परमाणुसंख्या १ है, इसका अभिप्राय यह है कि हाइड्रोजन के केन्द्र पर १ इकाई धन आवेश है, और धन केन्द्र के चारों ओर १ ऋणाणु चक्कर लगाता है। ब्रोमीन की परमाणु-संख्या ३५ है, अतः ब्रोमीन के केन्द्र पर ३५ इकाई धन आवेश है, और ब्रोमीन के परमाणु में ३५ ऋणाणु धन केन्द्र के चारों ओर चक्कर लगा रहे हैं। यूरेनियम की परमाणुसंख्या ६२ है, अतः उसके केन्द्र पर विद्युत् आवेश ६२ धन इकाई है, और इस तत्त्व के परमाणु में ६२ ऋणाणु केन्द्र के चारों ओर चक्कर लगाते हैं।

चित्र १७—मोसले द्वारा लिया हुआ तत्त्वों का रॉञ्जन रश्मि-चित्र

परमाणु की परिधियों पर ऋणाणुओं का विन्यास—मोसले की परमाणु-संख्या से यह तो स्पष्ट हो गया कि तत्त्व के धन केन्द्र पर विद्युत् आवेश कितना है, और परिधियों पर चक्कर लगाने वाले ऋणाणुओं की संख्या कितनी है। परमाणु रचनाके समझने के लिये अब दूसरी आवश्यक बात यह जाननी है, कि क्या सब ऋणाणु एक ही परिधि पर चक्कर लगाते हैं, अथवा प्रत्येक परिधि पर चक्कर लगाने वाले ऋणाणुओं की संख्या

निश्चित है। परमाणुओं की रचना सौर-मण्डल के समान समझी जाती है, पर सौर-मण्डल में तो एक परिधि पर एक ही ग्रह सूर्य्य के चारों ओर चक्कर लगाता है।

चित्र १८—परमाणुओं की रचना—हाइड्रोजन चित्र १९—हीलियम परमाणु

चित्र २०—लीथियम परमाणु

हम यह देखते हैं कि शून्यसमूह की निष्क्रिय गैसों की परमाणु-संख्यायें क्रमशः २, १०, १८, ३६, ५४, और ८६ हैं। ये संख्यायें निम्न श्रेणी से व्यक्त होती हैं—

$$ल = २ (१^२ + २^२ + २^२ + ३^२ + ३^२ + ४^२ \ldots\ldots)$$

$$अर्थात्\ २ = २ \times १,\quad १० = २ (१^२ + २^२),$$

$$१८ = २ (१^२ + २^२ + २^२),\ ३६ = २ (१^२ + २^२ + २^२ + ३^२)\ इत्यादि।$$

इस श्रेणी को रीडबर्ग-श्रेणी (Rydberg's series) कहा जाता है। इस श्रेणी के अनुसार हीलियम परमाणु में पहली परिधि पर २ ऋणाणु हैं। नेओन के १० ऋणाणु में से पहली परिधि पर २, और दूसरी पर ८ हैं। आर्गन परमाणु की पहली परिधि पर २, दूसरी पर ८, और तीसरी परिधि पर भी ८ ऋणाणु हैं। इसी प्रकार अन्यों की भी रचना समझी जा सकती है।

रीडबर्ग श्रेणी ऋणाणु-विन्यास का सच्चा चित्रण नहीं करती। वस्तुतः शून्य समूह के तत्त्वों के ऋणाणुओं का विन्यास भिन्न-भिन्न परिधियों या कक्षों (Shell) में निम्न प्रकार है—

परिधि	१	२	३	४	५	६
२ हीलियम	२					
१० नेओन	२	८				
१८ आर्गन	२	८	८			
३६ क्रुप्टन	२	८	१८	८		
५४ ज़ीनन	२	८	१८	१८	८	
८६ रेडन (निटन)	२	८	१८	३२	१८	८

इस विन्यास को देखने से पता चलता है कि इन तत्त्वों में से प्रत्येक की बाह्यतम परिधि पर ८–८ ऋणाणु हैं। वस्तुतः प्रत्येक परिधि पर अधिकतम कितने ऋणाणु रह सकते हैं, यह बात नीचे की श्रेणी से व्यक्त होती है।

$$ल = २ (१^२ + २^२ + ३^२ + ४^२ + \ldots\ldots)$$

चित्र २१

अर्थात् पहली परिधि पर अधिकतम २ ऋणाणु स्थित रह सकते हैं, दूसरी पर ८, तीसरी पर १८, और चौथी पर ३२। पर यह संख्या अधिकतम ऋणाणुओं की है। पर साथ ही, ऋणाणु विन्यास के संबंध में एक दूसरा भी नियम है। वह यह है कि "**किसी परिधि पर स्थिर रह सकने वाले ऋणाणुओं की "अधिकतम" संख्या कुछ भी क्यों न हो, जब तक यह परिधि "बाह्यतम" परिधि है, इस पर ८ से अधिक ऋणाणु नहीं होंगे।**"

उदाहरणतः तीसरी परिधि पर उपर्युक्त श्रेणी के अनुसार १८ ऋणाणु रह सकते हैं, पर यदि किसी परमाणु में ३ ही परिधियाँ हैं, और यह तीसरी परिधि ही बाह्यतम परिधि है, तो इसमें ८ ऋणाणु से अधिक नहीं रहेंगे (**देखो आर्गन**)। पर यदि अब १ ऋणाणु भी चौथी परिधि में आ जाय, तो तीसरी परिधि में अब और ऋणाणु बढ़ाये जा सकते हैं, जब तक कि यह संख्या १८ न हो जाय। क्रुप्टन में तीसरी परिधि संतृप्त है, अर्थात् पूरे १८ ऋणाणु हैं।

एक ही परिधि के सब ऋणाणुओं का तल या स्तर (level) एक नहीं होता। स्तर के अनुसार ४ भेद और किये गये हैं, जिन्हें s, p, d और f [१] अक्षरों से सूचित करते हैं। प्रत्येक परिधि के प्रथम २ ऋणाणु s-स्तर के माने जाते हैं, फिर बाद के २+४=६ ऋणाणु p-स्तर के, और फिर बाद के ६+४=१० ऋणाणु d स्तर के और फिर १०+४=१४ ऋणाणु f स्तर के माने जाते हैं। इस प्रकार चौथी परिधि के ३२ ऋणाणुओं में से पहले दो s स्तर के माने जायँगे। इन्हें हम s^{2} लिखेंगे, और क्योंकि ये ४थी परिधि के हैं, हम इन्हें $4s^{2}$ लिख सकते हैं। आगे के ६ ऋणाणु p-स्तर के हैं, इन्हें p^{6} लिखेंगे, और क्योंकि ४ थी परिधि पर हैं, अतः $4p^{6}$ लिखेंगे। फिर १० ऋणाणु d-स्तर के होंगे, जिन्हें हम $4d^{10}$ लिखेंगे। शेष f-स्तर के १४ ऋणाणु होंगे ($4f^{14}$)। इस प्रकार ४ थी परिधि के ३२ ऋणाणु निम्न प्रकार वर्गीकृत होंगे—

$$4s^{2},\ 4p^{6},\ 4d^{10},\ 4f^{14}$$

इसी प्रकार अन्य परिधियों के ऋणाणुओं का विन्यास समझना चाहिये।

इस पद्धति के आधार पर शून्यसमूह के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम

---

१ s का अर्थ sharp (तीव्र, त); p अर्थ principal (मुख्य, म); d का अर्थ diffused (प्रकीर्ण, प) और f का अर्थ fundamental (वास्तविक, व) है। पर इन नामों का कोई महत्त्व नहीं रह गया है।

तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम

तत्त्व	परमाणु संख्या	१	२		३			४				५			६			७
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	p	d	s
		त	त	म	त	म	प	त	म	प	ब	त	म	प	त	म	प	त
H	१	१																
He	२	२																
Li	३	२	१															
Be	४	२	२															
B	५	२	२	१														
C	६	२	२	२														
N	७	२	२	३														
O	८	२	२	४														
F	९	२	२	५														
Ne	१०	२	२	६														
Na	११	२	२	६	१													

Mg	१२	२	२	६	२													
Al	१३	२	२	६	२	१												
Si	१४	२	२	६	२	२												
P	१५	२	२	६	२	३												
S	१६	२	२	६	२	४												
Cl	१७	२	२	६	२	५												
A	१८	२	२	६	२	६												
K	१९	२	२	६	२	६		१										
Ca	२०	२	२	६	२	६		२										
Sc	२१	२	२	६	२	६	१	२										
Ti	२२	२	२	६	२	६	२	२										
V	२३	२	२	६	२	६	३	२										
Cr	२४	२	२	६	२	६	५	१										
Mn	२५	२	२	६	२	६	५	२										
Fe	२६	२	२	६	२	६	६	२										
Co	२७	२	२	६	२	६	७	२										
Ni	२८	२	२	६	२	६	८	२										
Cu	२९	२	२	६	२	६	१०	१										

तत्त्व	परमाणु संख्या	१ s त	२ s त	२ p म	३ s त	३ p म	३ d प	४ s त	४ p म	४ d प	४ f व	५ s त	५ p म	५ d प	६ s त	६ p म	६ d प	७ s त
Zn	३०	२	२	६	२	६	१०	२										
Ga	३१	२	२	६	२	६	१०	२	१									
Ge	३२	२	२	६	२	६	१०	२	२									
As	३३	२	२	६	२	६	१०	२	३									
Rb	३४	२	२	६	२	६	१०	२	४									
Se	३५	२	२	६	२	६	१०	२	५									
Br	३६	२	२	६	२	६	१०	२	६									
Rb																		
Kr	३७	२	२	६	२	६	१०	२	६			१						
Sr	३८	२	२	६	२	६	१०	२	६			२						
Y	३९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१		२						
Zr	४०	२	२	६	२	६	१०	२	६	२		२						
Nb	४१	२	२	६	२	६	१०	२	६	४		१						
Mo	४२	२	२	६	२	६	१०	२	६	५		१						
Ma	४३	२	२	६	२	६	१०	२	६	६		१						

Ru	४४	२	२	६	२	६	१०	२	६	७		१					
Rh	४५	२	२	६	२	६	१०	२	६	८		१					
Pd	४६	२	२	६	२	६	१०	२	६	९		१					
Ag	४७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		१					
Cd	४८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२					
In	४९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	१				
Sn	५०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	२				
Sb	५१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	३				
Te	५२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	४				
I	५३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	५				
Xe	५४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६				
Cs	५५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६		१		
Ba	५६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६		२		
La	५७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६	१	२		
Ce	५८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१	२	६	१	२		
Pr	५९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	२	६	१	२		
Nd	६०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	३	२	६	१	२		
Il	६१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	४	२	६	१	२		

तत्त्व	परमाणु संख्या	१	२		३			४				५			६			७
		s त	s त	p म	s त	p म	d प	s त	p म	d प	f व	s त	p म	d प	s त	p म	d प	s त
Sa	६२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	५	२	६	१	२			
Eu	६३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	६	२	६	१	२			
Gd	६४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	७	२	६	१	२			
Tb	६५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	८	२	६	१	२			
Ds	६६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	९	२	६	१	२			
Ho	६७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१०	२	६	१	२			
Er	६८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	११	२	६	१	२			
Tm	६९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१२	२	६	१	२			
Yb	७०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१३	२	६	१	२			
Lu	७१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१	२			
Hf	७२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	२	२			
Ta	७३	२	२	६		६	१०	२	६	१०	१४	२	६	३	२			
W	७४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	४	२			
Re	७५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	५	२			
Os	७६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	६	२			

Ir	७७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	७	२			
Pt	७८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	८	२			
Au	७९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	१			
Hg	८०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२			
TI	८१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	१		
Pb	८२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	२		
Bi	८३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	३		
Po	८४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	४		
Eka-I	८५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	५		
Nt	८६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६		
Eka-Cs	८७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६		१
Ra	८८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६		२
Ac	८९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	१	२
Th	९०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	३	१
U-X	९१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	४	१
U	९२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	५	१

निम्न प्रकार चित्रित किया जा सकता है—

हीलियम (२)—१ s^2

नेश्रोन (१०)—१ s^2. २ s^2. २ p^6

आर्गन (१८)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6

क्रुप्टन (३६)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p_6

ज़ीनन (५४)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^{10}. ५ s^2. ५ p^6

निटन (८६)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2 ४ p^6. ४ d^{10}. ४ f^{14}. ५ s^2 ५ p^6. ५ d^{10}. ६ s^2. ६ p^6

तत्त्व-परिवर्तन के कुछ प्रारम्भिक प्रयोग

यह अभी कहा जा चुका है कि रेडियम-धर्मा पदार्थों के केन्द्र में से एलफा और बीटा कणों का विसर्जन होता रहता है। प्रश्न यह है कि क्या ये एलफा कण अन्य तत्त्वों के केन्द्र में प्रविष्ट होकर परिवर्तन उत्पन्न कर सकते हैं? ये परिवर्तन दो प्रकार के होंगे—एक तो यह कि किसी तत्त्व के केन्द्र में एक एलफा कण संयुक्त होकर एक नया भारी केन्द्र बन जायगा। और दूसरी बात यह भी हो सकती है कि यह नया बना हुआ भारी केन्द्र फिर नए प्रकार से विभाजित हो जाय और कोई दूसरा केन्द्र बने। दोनों ही प्रकार से एक तत्त्व किसी न-किसी दूसरे तत्त्व में परिणत हो जायगा। नये तत्त्व की परमाणुसंख्या का पता चलने पर ज्ञात हो जायगा कि इस नये तत्त्व का क्या नाम है।

सर विलियम रैमज़े (Ramsay) का ध्यान तत्त्व-परिवर्तन की ओर सन् १९०७ के लगभग गया। उन्होंने निटन (रेडन) का प्रभाव तूतिये (ताम्रसलफेट) के विलयन पर देखना चाहा। उन्हें आशा थी कि प्रक्रिया में उन्हें ताँबा मिलेगा। पर प्रयोग के अनन्तर उन्हें ताँबा और हीलियम तो न मिला, पर नेश्रोन और आर्गन गैसें मिलीं, और साथ ही साथ लीथियम तत्त्व भी मिला। बाद को सन् १९०८ में भी केमरन (Cameron) और रैमज़े ने इसी प्रयोग को दोहराया, और उन्हें वैसे ही परिणाम मिले। रैमज़े ने यह भी देखा कि थोरियम नाइट्रेट और ज़रकोनियम नाइट्रेट के विलयनों पर यदि निटन का प्रभाव देखा जाय तो कार्बन ऑक्साइड और लीथियम बनते हैं। इस प्रकार निटन के प्रभाव से तत्त्व परिवर्तन संभव हो जाता है। बाद को श्रीमती क्युरी, और ग्लेडिश (Gleditsch) ने और रथरफोर्ड (Ruther-

ford) और रायड्स (Royds) ने रैमज़े के इन प्रयोगों को दोहराया, पर उन्हें सन्तोषजनक फल न मिले, और तत्त्व परिवर्तन की संभावना संदिग्ध ही रही।

सन् १९१३ में कौली (Collie) और पेटरसन (Patterson) ने शुद्ध फ्लोरस्पार (कैलसियम फ्लोराइड) पर कैथोड किरणों द्वारा आक्रमण किया। प्रक्रिया में उन्हें हाइड्रोजन परौक्साइड और कार्बन द्विऑक्साइड मिले। साथ ही-साथ नेऑन के भी कुछ चिह्न मिले। काँच की ऊन (Glass wool) पर प्रयोग करने पर ऐसे ही फल मिले। पर बहुत कुछ संभव है कि नेऑन गैस कहीं बाहर से आगई हो, अथवा अशुद्धि के रूप में पूर्व से ही विद्यमान हो। कौली ने (१९१४)यूरेनियम चूर्ण और हाइड्रोजन गैस को साथ साथ विद्युत् विसर्ग के अन्दर प्रभावित किया, और उनका कहना है कि उन्हें इस प्रकार हीलियम और नेऑन गैसें मिलीं। पर सौडी (Soddy), मैकञ्जी (Mackenzie), स्ट्रट (Strutt), मरटन (Merton) आदि वैज्ञानिक कौली के उपर्युक्त प्रयोगों को न दोहरा पाये और तत्त्व-परिवर्तन की बात सन्दिग्ध ही रह गई। इधर सन् १९२६ में मीथे (Miethe) ने जर्मनी में यह घोषणा की कि वह पारे को सोने में परिवर्तित करने में सफल हुआ है। पर बाद को हाबर (Haber) आदि ने यह प्रदर्शित किया कि जिस पारे का मीथे ने प्रयोग किया था उसमें पूर्व से ही स्वर्ण के सूक्ष्मकण विद्यमान थे।

तत्त्व-विच्छेद के साधन

इसमें तो सन्देह नहीं कि परमाणु के धनकेन्द्र तक पहुँचना अति दुष्कर है, और इसीलिए यह सम्भव नहीं है कि पारसमणि के सदृश किसी पत्थर के स्पर्श मात्र से लोहा सोने में परिणत हो जाय। पर हाँ, आजकल तो पारस के चार रूप विद्यमान हैं, जिनकी सहायता से एक तत्व का दूसरे तत्त्व में परिणत होना संभव हो गया है :—

१—किसी तत्त्व के केन्द्र को प्रोटोन कणों द्वारा आक्रमित करके।

२—किसी तत्त्व के केन्द्र को एलफा कणों द्वारा आक्रमित करके।

३—किसी तत्त्व के केन्द्र को न्यूट्रोन द्वारा आक्रमित करके।

४—किसी तत्त्व के केन्द्र को ड्यूटेरोन द्वारा आक्रमित करके।

तत्त्व विच्छेद के ये चार साधन सुलभ हैं। हम इनके द्वारा किये गये प्रयोगों का सूक्ष्म उल्लेख यहाँ करेंगे।

प्रोटोन कणों द्वारा तत्त्व-विच्छेद

जब विद्युत् की सहायता से हाइड्रोजन परमाणु की परिधि पर घूमनेवाला

ऋणाणु पृथक् हो जाता है तो वैद्युत् हाइड्रोजन परमाणु प्राप्त होता है। इसे ही प्रोटोन कहते हैं। इसका भार हाइड्रोजन परमाणु के समान ही १.००७२ होता है। सन् १९३२ में कौक्रोफ्ट (Cockroft) और वाल्टन (Walton) ने एक सुन्दर आयोजना प्रस्तुत की जिसकी सहायता से अति तीव्र गति वाले प्रोटोनों का समूह प्राप्त होना संभव हो गया। एक विसर्गनलिका (Discharge tube) में हाइड्रोजन लिया गया और ६,००,००० वोल्ट विभव-भेद पर विद्युत् विसर्ग प्रवाहित किया गया। इस विधि से अति तीव्रगामी प्रोटोनकरण प्राप्त हुए। इनके मार्ग में धातु तत्त्वों को रख कर प्रयोग किये गये।

जब लीथियम ऑक्साइड पर प्रोटोन कणों ने आक्रमण किया, तो ज़िंक-सलफाइड के परदे पर कुछ आभायें इस प्रकार की मिलीं जो विकीर्णित प्रोटोनों की कमी के कारण नहीं हो सकती थीं। सबसे पहले २५०००० वोल्ट पर प्रयोग किये गये, पर ज्यों ही वोल्टन बढ़ाया गया, परदे पर की आभाओं की मात्रा बढ़ने लगी। पहले तो प्रति १०९ प्रोटोनों के लिये १ आभा थी पर वोल्टन दुगुना करने पर इनकी संख्या दस गुनी हो गई। इन नये कणों की सीमा* (range) प्रोटोनों की सीमा से अधिक है, और वोल्टन के घटाने-बढ़ाने से इस सीमा में कोई अन्तर नहीं आता। इन आभाओं को देखकर और इनके पथ-चित्रों के रूप के आधार पर यह कहा जा सकता है कि ये एलफा कण हैं। पर ये एलफा कण कहाँ से आये? निश्चय है कि लीथियम तत्त्व और प्रोटोनों के संयोग से ये बने होंगे। हम इस प्रक्रिया को इस प्रकार सूचित कर सकते हैं।

$$^{7}Li_{3} + {}^{1}H_{1} = {}^{4}He_{2} + {}^{4}He_{2} + E$$

[तत्त्व संकेत के ऊपर लगी हुई बाईं ओर वाली संख्या परमाणुभार बताती है और नीचे दाहिनी ओर को लगी हुई संख्या 'परमाणु संख्या'। समीकरण के दोनों ओर, न केवल परमाणुभारों का योग बराबर होना चाहिये, प्रत्युत परमाणु-संख्याओं का भी।] इस प्रकार लीथियम पहले प्रोटोन से संयुक्त हो गया जिससे परमाणुभार दोनों का मिलकर ८

* ये वैद्युतकरण अपने स्रोत से कुछ आगे चल कर शिथिल पड़ जाते हैं, क्योंकि मार्ग में स्थित पदार्थों को ये अपनी शक्ति बाँटने लगते हैं। जब बिल्कुल शिथिल हो जाते हैं, तो फिर ऋणाणुओं से संयुक्त होकर विद्युत्-विहीन हो जाते हैं। "सीमा" इसी दूरी का नाम है, जो स्रोत और शिथिल-विन्दु के बीच में स्थित है।

और परमाणु-संख्या ४ हो गई। पर बाद को ये संयुक्ताणु दो हीलियम परमाणुओं में विभाजित हो गये। वैद्युत्-हिमजनाणुओं का नाम ही एलफा-कण है। इस प्रयोग से यह स्पष्ट हो गया कि लीथियम हीलियम तत्त्व में परिणत हो सकता है। इस विच्छेद प्रक्रिया में १७.२ × १०^६ ऋणाणु-वोल्ट शक्ति विसर्जित होती है जैसा कि इन एलफाकणों की "सीमा" से स्पष्ट है। ऊपर के समीकरण से भी हिसाब लगाने पर इतने के लगभग ही शक्ति विसर्जित होनी चाहिये—

लीथियम का परमाणुभार = ७·०१०४

प्रोटोन का भार = १·००७२

८·०१७६

हीलियम के २ परमाणुओं का भार = २ × ४.००१०६

= ८·००२१२

अतः समीकरण के दोनों ओर भारों का अन्तर

= ८·०१७६—८·००२१२

= ०·०१५४८

इतने भार का अन्तर १४·४ × १०^६ ऋणाणु-वोल्ट के बराबर होता है। इस प्रकार प्रयोग द्वारा विसर्जित शक्ति और हिसाब द्वारा निकाली गई शक्ति दोनों बहुत कुछ बराबर हैं। इससे स्पष्ट है कि हमारी यह कल्पना ठीक है कि लीथियम के परमाणु प्रोटोनों के संघर्ष से हीलियम परमाणु में परिणत हो गये हैं।

बोरन परमाणुओं से भी एलफा-कण इसी प्रकार निकलते हैं—

$$^{11}B_5 + {}^1H_1 = 3\ {}^4He_2$$

कोक्रोफ्ट और वाल्टन का विचार है कि बोरन और प्रोटोनों के संघर्ष से बेरीलियम कण भी बनते हैं। यदि ऐसा है तो समीकरण निम्न प्रकार होगा—

$$^{11}B_5 + {}^1H_1 = {}^4He_2 + {}^8Be_4$$

बेरीलियम का परमाणुभार ८ और परमाणु संख्या ४ है।

कैलसियम क्लोराइड के क्लोरीन परमाणुओं का भी प्रोटोनों से विच्छेद हो जाता है। विच्छेद के अनन्तर न केवल हीलियम ही प्राप्त होता है, प्रत्युत ऑक्सीजन भी मिलता है।

$$^{19}F_9 + {}^1H_1 = {}^4He_2 + {}^{16}O_8$$

बेरीलियम, सोडियम, पोटैसियम, लोह, निकेल, ताँबा आदि धातु पर प्रोटोनों का बहुत कम प्रभाव देखा गया है। कम-से-कम इतना तो स्पष्ट ही है कि प्रोटोनों के संघर्ष से परमाणुओं के धनकेन्द्र का विच्छेद हो जाता है और एक तत्त्व किसी दूसरे तत्त्व में परिणत हो जाता है।

एलफा कणों द्वारा तत्त्व-विच्छेद

एलफा कणों की सहायता से तत्त्वों के विच्छेद का इतिहास कुछ पुराना सा है। सन् १९१९ में रथरफोर्ड (Rutherford) ने यह देखा कि रेडियम बी और सी के मिश्रण में से निकले हुये एलफा कणों को नाइट्रोजन गैस में से

चित्र २३—लार्ड रथरफोर्ड (१८७१-१९३७)

प्रवाहित किया जाय और फिर ज़िंक सलफाइड के परदे पर परीक्षा की जाय तो इस प्रकार की आभाएँ मिलेंगी जो लम्बी सीमावाले नये कणों की सूचक हैं। बाद को यह भी पता चला कि इन नये कणों पर १ धनात्मक संचार है और इनका भार भी १ है अर्थात् नाइट्रोजन और एलफा कणों के संघर्ष में प्रोटोनों की उत्पत्ति होती है। ये प्रोटोन कहाँ से आये? प्रयोग करके देखा गया कि नाइट्रोजन में अशुद्धि के रूप में स्थित हाइड्रोजन के कारण ये

नहीं हो सकते। ये दो प्रकार से ही उत्पन्न हो सकते हैं। या तो नाइट्रोजन के धनकेन्द्रों का एलफा कणों से भौतिक विच्छेद मात्र हुआ है—

$$^{14}N_7 = {}^1H_1 + {}^{13}C_6$$

इस प्रक्रिया में नाइट्रोजन परमाणु एक प्रोटोन और एक ऐसे कार्बन में परिणत होता है जिसका परमाणुभार १३ है।

[यह कार्बन साधारण १२ भार वाले कार्बन का दूसरा समस्थानिक (Isotope) है।]

दूसरी बात यह भी हो सकती है कि एलफाकण पहले नाइट्रोजन से संयुक्त हुआ हो और बाद को विच्छेद हुआ हो।

$$^{14}N_7 + {}^4He_2 = {}^1H_1 + {}^{17}O_8$$

ऐसी अवस्था में प्रोटोनों के साथ-साथ १७ भारवाले ऑक्सीजन समस्थानिक की भी उत्पत्ति मानी जायगी। बाद को ब्लैकेट (Blackett) ने १६२५ में और हार्किन्स (Harkins) ने १९२८ में यह स्पष्ट सिद्ध कर दिया कि संघर्ष की यह प्रक्रिया दूसरे प्रकार की है जिसमें ऑक्सीजन (भार १७) की उत्पत्ति होती है।

चित्र २४—नाइट्रोजन का केन्द्र विच्छेदन

$$^{14}N_7 + {}^4He_2 = {}^{17}O_8 + {}^1H_1$$

(दाहिनी ओर की अन्तिमरेखा में त्रिशूल सी आकृति में बायीं हलकी रेखा हाइड्रोजन का मार्ग है, और दाहिनी मोटी रेखा नये ऑक्सीजन का।)

इसी प्रकार जब एलफा कण बोरन परमाणुओं के संघर्ष में आते हैं तो प्रोटोनों के साथ कार्बन परमाणु (भार १३) की सृष्टि होती है जिसे इस प्रकार सूचित कर सकते हैं—

$$^{10}B_5 + {}^4He_2 = {}^1H_1 + {}^{13}C_6$$

न्यूट्रोन की उत्पत्ति

गत बीस वर्षों की खोजों में न्यूट्रोन (Neutron) की खोज बड़े ही महत्व की है। परमाणुओं के धर्न केन्द्र के विषय पर न्यूट्रोन बहुत अच्छा प्रकाश डालते हैं। सन् १९३० में बोथे और बेकर (Bothe and Becker) ने यह दर्शाया था कि यदि हलके भारवाले तत्वों का पोलोनियम से निकले हुए एलफा कणों द्वारा संघर्ष कराया जाय तो कुछ नई प्रकार की रश्मियाँ निकलती हैं, जो गामा किरणों के समान हैं। इनमें न तो धनात्मकता है और न ऋणात्मकता। बाद को जगद्विख्यात् मेडेम

चित्र २५ सर-जेम्स चैडविक (जन्म १८९१)

कुरी की पुत्री श्रीमती आइरीनकुरी-जोलिओ (Curie-Joliot) और दामाद जोलिओ (Joliot) ने (१९३१) एलफा कणों का संघर्ष बेरीलियम से कराया। इस संघर्ष से निकली हुई रश्मियों में यह गुण था कि यह गामा किरणों की अपेक्षा कहीं अधिक दूरी तक पदार्थों में प्रविष्ट हो सकती थीं। पर चैडविक महोदय (Chadwick) ने स्पष्ट रूप से इन रश्मियों के विषय में यह घोषणा की कि ये ऐसे कणों का समूह हैं जिनका भार तो प्रोटोन या वैद्युत्-हाइड्रोजन परमाणुओं के बराबर है पर इनमें न तो ऋणात्मकता है, और न धनात्मकता। इन्होंने इसका नाम न्यूट्रोन (शिथिलाणु) रक्खा। इन न्यूट्रोनों के सम्बन्ध में विस्तृत विवेचना करने का हमें यहाँ स्थान नहीं है। इतना कह देना ही समुचित होगा कि परमाणुओं के विच्छेद में न्यूट्रोन के स्वरूप ने बड़ी सहायता दी है। चैडविक ने न्यूट्रोनों के गुणों के विषय में यह कथन किया है कि—"सबसे महत्त्व का गुण इनमें यह है कि जिन पदार्थों में होकर ये प्रवाहित होते हैं, उनके परमाणुओं को ये गतिवान बना देते हैं, और इनमें अत्यधिक प्रवेशनीयता या भेदक शक्ति होती है। आवेगों (Momenta) का हिसाब लगाकर यह कहा जा सकता है कि इनका भार प्रोटोनों के भार के बराबर होता है, पर इनकी अधिक प्रवेशनीयता के आधार पर यह मानना पड़ता है कि इनमें कोई भी (ऋणात्मक या धनात्मक) वैद्युत्-आवेश नहीं है। पदार्थों में प्रविष्ट होने पर इनकी शक्ति में जो कमी आती है वह परमाणु-केन्द्र से संघर्ष के कारण है न, कि ऋणाणुओं से संघर्ष के कारण। ३ × १०^{९} सेंटीमेटर प्रति सैकण्ड गति वाला प्रोटोन वायु में १ फुट ही जाकर शक्ति-रहित हो जाता है, पर न्यूट्रोन तो ३००—४०० गज़ चलने के अनन्तर कहीं परमाणु केन्द्रों से एक बार टक्कर खावेगा और तब मीलों जाने के पश्चात् इसकी शक्ति नष्ट हो पावेगी।"

तत्त्वों के केन्द्रों में प्रोटोन और न्यूट्रोन होते हैं। तत्त्व का परमाणु-भार संख्या में अपने वैद्युत् आवेश के दुगुने से कुछ अधिक ही होता है, केन्द्रों में प्रोटोनों की अपेक्षा न्यूट्रोनों की संख्या अधिक होती है। जब किसी तत्त्व के केन्द्र से एलफा-कण टक्कर खाते हैं, तो पहले ही दोनों के संयोग से एक नया केन्द्र बनता है, और बाद को इस केन्द्र में से एक न्यूट्रोन मुक्त हो जाता है। अब जो नया तत्त्व बनता है, उसका वैद्युत्-आवेश पहले की अपेक्षा २ अधिक हो जाता है, और परमाणु-भार पहले की अपेक्षा ३ अधिक हो जाता है जैसा कि निम्न समीकरण से स्पष्ट है। बेरीलियम और एलफा कणों के संघर्ष से—

$$^{9}Be_{4} + {}^{4}He_{2} = {}^{12}C_{6} + {}^{1}n_{0}$$

इस प्रकार बेरीलियम तत्त्व से कार्बन तत्त्व बन गया। लीथियम, बोरोन, क्लोरीन, नेओन, सोडियम, मेगनीसियम, ऐल्यूमिनियम तत्त्वों से भी इसी प्रकार न्यूट्रोन निकल सकते हैं। प्रक्रिया में नये तत्त्व इस प्रकार बनेंगे—

(१) लीथियम से बोरन—

$$^{7}Li_{3} + {}^{4}He_{2} = {}^{10}B_{5} + {}^{1}n_{0}$$

(२) बोरन से नाइट्रोजन—

$$^{11}B_{5} + {}^{4}He_{2} = {}^{14}N_{7} + {}^{1}n_{0}$$

(३) फ्लोरीन से सोडियम—

$$^{19}F_{9} + {}^{4}He_{2} = {}^{22}Na_{11} + {}^{1}n_{0}$$

कार्बन (१२), नाइट्रोजन (१४) या ऑक्सीजन (१६) से टक्कर खाने पर न्यूट्रोन उपर्युक्त विधि में नहीं बनते हैं।

हम ऊपर के किसी भी समीकरण के आधार पर न्यूट्रोन का भार निकाल सकते हैं। शक्ति का हिसाब लगाकर समीकरण इस प्रकार लिखा जावेगा। शक्ति को भार की इकाइयों में सापेक्षवाद के अनुसार परिणत कर लेना चाहिए।

$$^{11}B_{5} + {}^{4}He_{2} + \text{एलफा की शक्ति} =$$
$$^{14}N_{7} + \text{नाइट्रोजन की शक्ति} + {}^{1}N_{0} + \text{न्यूट्रोन की शक्ति}$$

बोरन का भार = ११.००८२५
एलफा कण का भार = ४.००१०६
एलफा कण की शक्ति, भार की इकाइयों में = ०.००५६५

योग = १५.०१४९६

नाइट्रोजन का भार = १४.००४२
नाइट्रोजन की शक्ति = ०.०००६१
न्यूट्रोन की शक्ति = ०.००३५

योग = १४.००८३१

अतः न्यूट्रोन का भार = १५.०१४९६—१४.००८३१
= १.००६६५

अर्थात् न्यूट्रोन का भार = १.००६७ के लगभग है।

न्यूट्रोनों द्वारा परमाणु-विच्छेद

जिस प्रकार परमाणु-केन्द्रों और एलफाकणों के संघर्ष से न्यूट्रोन विसर्जित होते हैं, उसी प्रकार न्यूट्रोनों के संघर्ष से भी परमाणु-केन्द्र का विच्छेद किया जा सकता है। जब न्यूट्रोन किसी केन्द्र के साथ टक्कर खाता है, तो या तो यह पीछे की ओर उलट कर वापस चला जाता है, जैसे दो गेंदें टक्कर खाकर पीछे अलग-अलग हो जाती हैं, अथवा कभी केन्द्र से संयुक्त होकर न्यूट्रोन साथ-साथ चलने लगता है। इस दूसरे प्रकार की टक्करों में कभी-कभी दोनों के संयुक्त केन्द्र का विच्छेद हो जाता है, और नया तत्त्व बन जाता है। फेदर (Feather) महोदय ने इस प्रकार के कई प्रयोग किये। नाइट्रोजन से टक्कर लगने पर दो प्रकार के असर देखे गये हैं। एक प्रकार तो बोरन तत्त्व बनता है और एलफा-कण विसर्जित हो जाते हैं।

$$^{14}N_7 + {^1n_0} = {^{11}B_5} + {^4He_2}$$

पर दूसरे प्रकार की प्रक्रिया में न्यूट्रोन स्वयं परिवर्तित नहीं होता, वह टक्कर मार कर केन्द्र में से एक प्रोटोन पृथक् कर देता है—

$$^{14}N_7 + {^1n_0} = {^{13}C_6} + {^1H_1} + {^1n_0}$$

इस प्रक्रिया में १३ भार वाला समस्थानिक कार्बन बनता है। ऑक्सीजन और न्यूट्रोन के संघर्ष से भी यही कार्बन बनता है—

$$^{16}O_8 + {^1n_0} = {^{13}C_6} + {^4He_2}$$

एसीटिलीन के कार्बन से न्यूट्रोन बेरीलियम तत्त्व देता है—

$$^{12}C_6 + {^1n_0} = {^9Be_4} + {^4He_2}$$

न्यूट्रोनों की सहायता से कृत्रिम रेडियमधर्मा पदार्थों का भी संश्लेषण किया गया है जिसका उल्लेख आगे किया जावेगा।

धनाणु या पोज़ीट्रोन का अन्वेषण

इसमें सन्देह नहीं कि एलफा कण, प्रोटोन और न्यूट्रोन ये तीनों परमाणुओं के केन्द्र की व्यवस्था पर समुचित प्रकाश डालते हैं, पर धनात्मक विद्युत् के ये सूक्ष्मतम अंश नहीं कहे जासकते, ऋणाणुओं की तुलना में उपर्युक्त तीनों ही कहीं अधिक भारी हैं। इधर वैज्ञानिक निरन्तर इस चिन्ता में थे कि क्या उन्हें ऋणाणुओं के समान ही कोई अति सूक्ष्म धनाणु सत्ता भी प्राप्त हो सकती

है। न्यूट्रोन के अन्वेषण के अनन्तर धनाणुओं की विद्यमानता के स्पष्ट चिह्न दिखाई पड़ने लगे।

मिलीकन (Millikan) का नाम 'विश्व-रश्मि' या कॉस्मिक किरणों (Cosmic rays) के साथ सदा स्मरणीय रहेगा। ये कॉस्मिक किरणें आकाश के प्रत्येक स्थल में बहिर्जगत से प्रविष्ट हुआ करती हैं और विद्युत् प्रदर्शक यन्त्रों को अवैद्युत् किया करती हैं। इनकी प्रवेशनीयता बड़ी भयंकर होती है। मोटे-से-मोटे सीसे के टुकड़े भी इनके पथ में बाधा नहीं डालते हैं। इन विश्व रश्मियों के प्रयोगों ने ही धनाणुओं या पोज़ीट्रोनों (Positron) को जन्म दिया है। इनके आविष्कर्ता डा० एण्डरसन (Anderson) हैं, जिन्होंने सितम्बर १९३२ में इनके अस्तित्व की घोषणा की थी। केलीफोर्निया इन्स्टीट्यूट में एक बार ये विलसन के 'मेघयन्त्र' (Wilnos's Cloud Chamber) में कॉस्मिक किरणों के प्रभाव पर प्रयोग कर रहे थे। यह यंत्र १५००० गौस चुम्बकीय क्षेत्र में रक्खा गया था। प्रयोग में इन्होंने कुछ ऐसे चित्र लिये जिनमें से कुछ किरणों की वक्रतायें उस दिशा में थीं, जिनसे यह सूचित होता था कि इनमें धनात्मकता है। पर इन किरणों के मार्ग में जितना यापन होता था, उससे यह प्रकट होता था कि वह उतनी नहीं है, जितना कि धनात्मक प्रोटोनों या एलफा कणों के कारण होना चाहिये था। अतः ये नये कण धनात्मक होने पर भी प्रोटोन या एलफा कण न थे, प्रत्युत उनसे कहीं छोटे थे। एण्डरसन के प्रारम्भिक अनुमानों द्वारा इनका भार ऋणाणु के भार से २० गुना भारी माना गया (मार्च १९३३)।

बाद को ब्लैकेट और ओक्यालिनी (Blackett and Occhialini) ने केम्ब्रिज में इन प्रयोगों को दोहराया। इन्होंने चुम्बकीय क्षेत्र को कम कर दिया (२०००—३००० गौस), पर दो गाइगर-गणकों (Geiger counters) की सहायता से दो साथ-साथ फोटोग्राफ लेने की व्यवस्था की। यही नहीं, अप्रैल १९३३ में चैडविक, ब्लैकेट, ओक्यालिनी, कुरीजोलियो, माइटनर (Meitner), फिलिप आदि अनेक महोदयों ने यह भी घोषणा की कि जब बेरीलियम पर एलफा कणों का संघर्ष होता है, तो कुछ रश्मिएँ निकलती हैं और ये रश्मियें बाद को धनाणुओं को जन्म देती हैं। ऐसा प्रतीत होता है, कि गामा रश्मियें केन्द्रों से संघर्ष खाने पर धनाणु उत्पन्न कराती हैं अथवा स्वयं विभाजित होकर धनाणु दे देती हैं। कुरी और जोलियो का

विश्वास है, कि ऐल्यूमीनियम या बोरन धातुयें एलफा कणों के संघर्ष से एकदम धनाणु देती हैं।

अब यह तो स्पष्ट हो गया है कि धनाणुओं का भार वही है जो कि ऋणाणुओं का। भेद केवल वैद्युत्-अवस्था का है। एक में जितनी धनात्मकता है, दूसरे में उतनी ही ऋणात्मकता है। सम्भव है कि—

गामा किरण = धनाणु + ऋणाणु

धनाणु प्रकाश की गति से चलते हैं और इतनी तीव्र गति के कारण (आइन्सटाइन-लारेञ्ज सूत्र-Einstein-Lorenz के अनुसार) इनका भार अधिक प्रतीत होता है, पर स्थायी अवस्था में ये ऋणाणु के समान ही भार वाले हैं।

ड्यूटेरोनों से परमाणु-विच्छेद

सम्भवतः साधारण हाइड्रोजन के ४५०० भागों में एक भाग ऐसे भी हाइड्रोजन का विद्यमान है जिसका परमाणु भार १ नहीं, प्रत्युत २ है। इसकी विद्यमानता हाइड्रोजन के रश्मिचित्र के आधार पर सब से पहले सन् १९३३ में बेनब्रिज (Bainbridge) ने बतलायी थी, और बाद को वाशबर्न (Washburn) और यूरे (Urey) ने साधारण हाइड्रोजन में से इसे पृथक् किया। द्रव हाइड्रोजन के वाष्पीभूत करने पर अन्त में कुछ ऐसा हाइड्रोजन रह जाता है जिसमें भारी हाइड्रोजन पहले की अपेक्षा अधिक अनुपात में पाया जाता है। इन महोदयों ने पुरानी बिजली की बैटरियों के पानी की परीक्षा की, जिनमें जल का विद्युद्- विच्छेदन किया जाता था। दो-तीन वर्ष पुरानी बैटरियों के पानी में भारी हाइड्रोजन अधिक मात्रा में पाया गया। बाद को जी० एन० लेविस (Lewis) और मैकडानल्ड (Macdonald) ने पुरानी बैटरी से २० लीटर पानी लिया जिसमें थोड़ी क्षारीयता N/2 थी। निकेल धातु के ध्रुवों से २५० एम्पीयर धारा द्वारा इसका ९०% पानी उड़ा दिया गया। शेष के दशांश को कार्बन द्विऑक्साइड द्वारा शिथिल कर के फिर स्रवण किया गया। विद्युत् विच्छेदन और स्रवण की विधियों को कई बार दोहराया गया, और अन्त में ऐसा जल प्राप्त हुआ जिसके विद्युत्-विच्छेदन से ९९% 'भारी हाइड्रोजन' मिला।

इस 'भारी उदजन' के तीन नाम प्रसिद्ध हैं—

यूरे ने इसका नाम ड्यूटीरियम (Deuterium) दिया था, लेविस ने ड्यूटोन (Deuton) या ड्यूटेरोन (Deuteron) और रथरफोर्ड ने इसे डाइप्लोजन (Diplogen) कहा है।

'भारी पानी' के गुणों की विवेचना अन्यत्र की गई है।

जिस प्रकार वैद्युत्-हाइड्रोजन (Charged hydrogen atom) परमाणु को प्रोटोन कहते हैं उसी प्रकार वैद्युत्-'भारी हाइड्रोजन' परमाणु को ड्यूटेरोन (Deuteron) कहते हैं। ड्यूटेरोन का संकेत D या 'ड' है। वैद्युत् आवेश और परमाणुभार प्रदर्शित करने के लिए इसे $^{2}D_{1}$ या $^{२}ड_{१}$ लिख सकते हैं, अर्थात् ड्यूटेरोन का भार २ और धनात्मकता १ है। प्रोटोनों की सहायता से जिस प्रकार का परमाणु-विच्छेद होता है उसका उल्लेख हम पहले कर आये हैं।

लार्ड रथरफोर्ड (१६३४) का कथन है कि 'भारी हाइड्रोजन की खोज ने परमाणु-विच्छेद का एक ऐसा साधन हमें दिया है, जिससे हल्के तत्त्व अति कौतूहल-पूर्ण विधि से विच्छिन्न हो जाते हैं। यह सौभाग्य की बात है कि लगभग उसी समय जब प्रो० लेविस ड्यूटेरोन तैयार करने में समर्थ हुए, उसी विश्वविद्यालय में प्रो० लारेन्स (Lawrence) को एक ऐसी आयोजना में सफलता मिली, जिसकी सहायता से अतिवेग-वाले प्रोटोन और अन्य कण २० लाख वोल्ट शक्ति से संयुक्त प्राप्त हो सकते थे। जब हाइड्रोजन के स्थान में ड्यूटीरियम का प्रयोग किया गया तब उनसे ड्यूटेरोन (D^{+}) प्राप्त हुए जो लीथियम तत्त्व के परमाणु-विच्छेद में प्रोटोनों की अपेक्षा १० गुने अधिक प्रभावशाली थे।'

लीथियम तत्त्व के दो मुख्य समस्थानिक हैं जिनका भार ६ और ७ है। ड्यूटेरोन से दोनों समस्थानिकों का विच्छेद हो सकता है। जब ६ भार वाला समस्थानिक ड्यूटेरोन के संघर्ष में आता है, तब वैद्युत्-हीलियम (एलफाकण) के दो कण दो भिन्न दिशाओं में अतिवेग से प्रस्फुटित होने लगते हैं—

$$^{6}Li_{3} + {}^{2}D_{1} = {}^{4}He_{2} + {}^{4}He_{2}$$

७ भारवाले समस्थानिक पर भी ड्यूटेरोन का प्रभाव रथरफोर्ड और ओलिफेण्ट (Oliphant) ने देखा है। इनकी प्रक्रिया में एलफाकणों के अतिरिक्त न्यूट्रोन भी प्राप्त होता है—

$$^{7}Li_{3} + {}^{2}D_{1} = {}^{4}He_{2} + {}^{4}He_{2} + {}^{1}n_{0}$$

लोरेन्स ने अपने प्रयोगों-द्वारा दिखाया है कि डूटेरोन की टक्कर से एलफाकण और न्यूट्रोन ही नहीं, प्रत्युत कुछ तत्त्वों में प्रोटोन भी प्राप्त होते हैं।

रथरफोर्ड, हार्टक (Harteck) और ओलीफेंट ने केम्ब्रिज में अमोनियम क्लोराइड और अमोनियम सलफेट, जिनमें साधारण हाइड्रोजन के स्थान में भारी हाइड्रोजन कर दिया गया था, डूटेरोन का प्रभाव देखा। उनका कथन है कि प्रक्रिया में प्रोटोनों का अति तीव्र समूह विसर्जित हुआ। इतनी अधिक मात्रा में इतना वेगवान समूह और किसी प्रयोग में नहीं पाया गया था।

रथरफोर्ड का विश्वास है कि इन प्रक्रियाओं में कभी-कभी दो डूटेरोन कणों में परस्पर संयोग हो जाता है, और बाद को प्रोटोन निकलने लगता है। इसके साथ ही साथ त्रिगुण-हाइड्रोजन (ट्राइटियम Tritium) का बनना संभवनीय है।

$$^{2}D_{1} + {}^{2}D_{1} \longrightarrow {}^{4}He_{2} \longrightarrow {}^{3}H_{1} + {}^{1}H_{1}$$

और जब न्यूट्रोन निकलता हो तो ३ भार वाला हीलियम समस्थानिक भी बनता है—

$$^{2}D_{1} + {}^{2}D_{1} = {}^{4}He_{2} = {}^{3}He_{2} + {}^{1}n_{0}$$

कृत्रिम रेडियमधर्मा तत्व

फरवरी १९३४ में जोलियोट (Joliot) और इरीन क्युरी (Irene Curie) ने यह प्रकाशित किया कि जब ऐल्युमीनियम धातु के पत्र पर पोलोनियम-द्वारा विसर्जित एलफाकण आकर पड़ते हैं तो धनाणु (पोज़िट्रोन) निकलने लगते हैं। पर पोलोनियम के अलग हटा लेने पर इन धनाणुओं का निकलना बंद नहीं हो जाता है। ये कुछ समय तक और निकलते रहते हैं। तात्पर्य्य यह है कि धातुपत्र कुछ काल के लिए स्वयं रेडियम-धर्मा हो जाता है। बोरन से प्राप्त पदार्थ का 'अर्द्ध-जीवन-काल' (Half-life period) १४ मिनट, मेगनीसियम वाले का २ मिनट ३० सैकण्ड और ऐल्यूमीनियम वाले का ३ मिनट १५ सैकण्ड है।

ऐल्यूमीनियम पर एलफाकण का प्रभाव निम्न प्रकार होता है—

$$^{10}Al_{5} + {}^{4}He_{2} = {}^{13}N_{7} + {}^{1}n_{0}$$

१३ भारवाला नाइट्रोजन संभवतः रेडियम-धर्मा पदार्थ है। इसमें से एक धनाणु निकलने पर स्थायी कार्बन शेष रह जाता है—

$$^{13}N_7 = {}^{13}C_6 + \text{धनाणु}$$

इसी प्रकार ऐल्यूमीनियम द्वारा रेडियमधर्मा फॉसफोरस बनता है—

$$^{27}Al_{13} + {}^{4}He_2 = {}^{30}P_{15} + {}^{1}n_0$$

इन सब प्रक्रियाओं में न्यूट्रोन मुक्त होते हैं।

फर्मी प्रभाव और ९३ वां तत्त्व

कुछ वर्ष हुये फर्मी (Fermi) ने यह घोषणा की थी कि जब न्यूट्रोनों का संघर्ष यूरेनियम परमाणु से होता है तो धातु में रेडियमधर्म आ जाता है और इसमें से बीटा किरणें (ऋणाणु-समूह) निकलने लगती हैं। ऋणाणु के निकलने पर एक नया तत्त्व बन जाता है, जिसकी परमाणु-संख्या ९३ है। अब तक केवल ९२ तत्त्व ज्ञात थे, पर कृत्रिम विधि से बनाया गया यह ९३ वाँ तत्त्व है। इसके बनने का समीकरण इस भाँति है—

$$^{238}U_{92} + {}^{1}n_0 = {}^{239}x_{93} + \text{ऋणाणु}$$

प्रक्रिया से पूर्व ९२ धनात्मकता थी। एक ऋणाणु निकलने से धनात्मकता एक बढ़ गयी और ९३ परमाणु-संख्या का तत्त्व 'फर्मी-तत्त्व' बन गया जिसका संकेत हमने समीकरण में "x" दिया है।

फर्मी की घोषणा से पूर्व यह तत्त्व कहीं प्राकृतिक रूप में नहीं पाया गया। बाद को ऐसा पता लगा कि पिचब्लैण्डी में ९३ वाँ तत्त्व मिला है जिसके गुण मैसूरियम (४३) या रैनियम (७५) से मिलते-जुलते हैं।

प्रश्न

१. फ्लोजिस्टनवाद का संक्षिप्त विवरण लिखिये। लेव्वासिये के प्रयोगों से इस युग की इतिश्री किस प्रकार हुई ?

२. डाल्टन का परमाणुवाद कणाद के परमाणुवाद पर अवलम्बित है—इस उक्ति के तथ्य की मीमांसा कीजिये। डाल्टन के परमाणुवाद की सूक्ष्म रूप-रेखा दीजिये।

३. कीमियागीरी के पुराने प्रयोगों का वर्णन दीजिये जिसमें शुद्ध धातुओं से बहुमूल्य धातुयें बनाने का प्रयास किया गया हो।

४. परमाणुभार निकालने की कुछ विधियाँ दीजिये।

५. रेडियम के समान पदार्थों से निकली हुई किरणों का विवरण दीजिये। इनसे रश्मिशक्तित्व की प्रक्रिया पर क्या प्रकाश पड़ता है? (पंजाब बी० एस-सी० १९४०)

६. परमाणुओं के विभाजन पर लार्ड रथरफोर्ड ने क्या कार्य्य किया? रथरफोर्ड के इस कार्य्य से परमाणु की रचना पर क्या प्रकाश पड़ता है? (प्रयाग बी० एस-सी० १९३१)

७. न्यूट्रोन और धनाणु की खोज का संक्षिप्त इतिहास लिखिये।

८. एक तत्त्व को दूसरे तत्त्व में किन-किन विधियों से परिवर्त्तित किया जा सकता है?

९. परमाणु संख्या किसे कहते हैं? निम्न तत्त्वों के परमाणुओं में ऋणाणु विन्यास चित्रित कीजिये—हीलियम, नाइट्रोजन, सोडियम, कैलसियम, क्लोरीन, आर्गन।

अध्याय ३

मैंडलीफ का आवर्त्त-संविभाग

[Periodic Classification of Elements]

धातु और अधातुवर्ग—रसायन-शास्त्र के अध्ययन में तत्त्वों के वर्गीकरण से सहायता मिली है। तत्त्वों के भौतिक और रासायनिक गुणों के आधारपर इनको वर्गों में विभाजित करने का प्रयास लगभग १८१६-१८२६ से आरंभ होता है। इस समय से पूर्व तत्त्वों को धातु, अधातु, और उपधातु तीन समूहों में बाँटा जाता था। धातु में लीथियम, सोडियम, पोटैसियम, मेगनीसियम के समान हलके तत्त्वों से लेकर सोना, चाँदी, ताँबा, पारा, प्लैटिनम, सीसा आदि के समान भारी घनत्व वाले तत्त्व तक रक्खे गये। अधातु वर्ग में हाइड्रोजन, ऑक्सीजन के समान गैस तत्त्व, ब्रोमीन और आयोडीन के समान वाष्पशील और कार्बन या सिलीकन के समान स्थायी अवाष्पशील तत्त्व तक सम्मिलित किये गये। उपधातु या अर्धधातु समूह में ऐसे तत्त्व रक्खे गये जिनमें धातु और अधातु दोनों के गुण विद्यमान थे जैसे आर्सेनिक, एंटिमनी, टेल्यूरियम आदि।

धातु वर्ग के तत्त्व भास्मिक ऑक्साइड बनाते हैं, खनिजाम्लों में ये बहुधा विलेय हैं, और घुलने पर हाइड्रोजन मुक्त करते हैं। ये तत्त्व हाइड्रोजन से कठिनता से ही संयुक्त होते हैं, और इस प्रकार बने हाइड्राइड अस्थायी अवाष्पशील पदार्थ ही हैं। पारे को छोड़ कर लगभग सभी धातु तत्त्व साधारण तापक्रम पर ठोस होते हैं, और बहुत ऊँचे तापक्रम पर ही बहुधा उड़ पाते हैं। धातु तत्त्व घनवर्धनीय एवं तन्य होते हैं—पीटने पर इनके पत्र बनते हैं और खींचने पर तार। इनके स्तर पर आभा या चमक होती है, जिसपर से रश्मियाँ प्रतिबिम्बित होती हैं। धातु तत्त्व ताप और बिजली के अच्छे संचालक हैं। इनकी विद्युत्-बाधा (अवरोध) तापक्रम बढ़ने पर बढ़ जाती है। वाष्प अवस्था में इनके अणु बहुधा एक परमाणुक होते हैं।

अधातु वर्ग के तत्त्व अम्लीय ऑक्साइड बनाते हैं। ये बहुधा खनिजाम्लों में नहीं घुलते। हाइड्रोजन के योग से स्थायी यौगिक बनाते हैं, जो बहुधा वाष्पशील होते हैं। ये साधारण तापक्रम पर गैस, ठोस या द्रव तीनों रूपों में पाये जाते

हैं। कार्बन, बोरन और सिलीकन को छोड़कर शेष सभी नीचे तापक्रम पर ही वाष्पशील हैं। इन अधातु तत्त्वों में घनवर्धनीयता या तन्यता विशेष रूप से नहीं पायी जाती। न इनके स्तर पर धातुओं की आभा ही होती है। ये ताप और विद्युत् के अच्छे संचालक नहीं हैं। इनकी विद्युत् बाधा तापक्रम बढ़ने पर कम होती है (कार्बन विद्युत् का अच्छा चालक है)। वाष्प अवस्था में इनके अणु बहुधा बहुपरमाणुक होते हैं।

डोबरीनर के त्रिक् समूह—डोबरीनर (Dobereiner) ने १८२० के लगभग तत्त्वों का अध्ययन करके यह देखा कि समान गुणों वाले तत्त्व तीन तीन के समूहों में पाये जाते हैं, जिन्हें त्रिक् (triad) कहते हैं। एक ही त्रिक् के तीनों तत्त्वों के परमाणुभार या तो लगभग परस्पर बराबर होते हैं, अथवा बीच वाले तत्त्व का परमाणुभार पहले और तीसरे तत्त्व का मध्यमान होता है—

समान परमाणुभार वाले त्रिक्—

(१)	लोहा	कोबल्ट	निकेल
	५५·८४	५८·९४	५८·६९
(२)	रुथेनियम	रोडियम	पैलेडियम
	१०१·७	१०२·९१	१०६·७
(३)	ऑसमियम	इरीडियम	प्लैटिनम
	१९०·२	१९३·१	१९५·२५

मध्यमान परमाणुभारवाले तत्त्व

(१)	कैलसियम	स्ट्रौंशियम	बेरियम
	४०·०८	८७·६३	१३७·३६

$\frac{1}{2}$ (कैलसियम + बेरियम) = $\frac{1}{2}$ (४०·०८ + १३७·३६)
= ८८·७२ = स्ट्रौंशियम

(२)	क्लोरीन	ब्रोमीन	आयोडीन
	३५·५	८०	१२७

$\frac{1}{2}$ (क्लोरीन + आयोडीन) = $\frac{1}{2}$ (३५·५ + १२७)
= ८१ = ब्रोमीन

(३) गन्धक	सेलेनियम	टेल्यूरियम
३२	७६	१२८

½ (गन्धक + टेल्यूरियम) = ½ (३२ + १२८)
= ८० = सेलेनियम

न्यूलैंड्स के सप्तक समूह— डोबरीनर के त्रिक् समूह कुछ उपयोगी तो सिद्ध हुये, पर तत्त्वों के वर्गीकरण का पूरा उद्देश्य इनसे पूरा न हो सका। १८६१-१८६४ के लगभग न्यूलैंड्स (Newlands) नामक एक अंग्रेज वैज्ञानिक ने तत्त्वों को परमाणुभार के क्रम से वर्गीकृत करना आरम्भ किया। उसने एक के बाद एक क्रमशः गुरुतर परमाणुभारों की अपेक्षा से तत्त्वों को इस प्रकार रक्खा—

H	Li	Be	B	C	N	O
१	७	६	११	१२	१४	१६

इस प्रकार जब उसने ७ तत्त्व रख लिये तब ऑक्सीजन के आगे उसे आठवाँ तत्त्व क्लोरीन मिला, जो हाइड्रोजन के समान ही गैस था, नवाँ तत्त्व उसे सोडियम मिला जो लीथियम से मिलता जुलता था। अतः उसने आठवें तत्त्व से एक नयी पंक्ति आरम्भ की और इसके तत्त्वों को पहली पंक्ति के ठीक नीचे रखना आरंभ किया—

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
१६	२३	२४	२७	२८	३१	३२

गन्धक तक जब सात तत्त्व न्यूलैंड्स ने रख लिये, तो उसने देखा कि अब फिर आठवाँ तत्त्व क्लोरीन आता है, जो फ्लोरीन से मिलता जुलता है। यहाँ से उसने तीसरी पंक्ति आरंभ कर दी। उसे यह देख कर आश्चर्य हुआ कि क्लोरीन के बाद परमाणुभार के क्रम में पोटैशियम की बारी आती है, जो सोडियम से मिलता जुलता है। न्यूलैंड्स ने अपनी तीसरी पंक्ति सात तत्त्वों की निम्न प्रकार पूरी कर डाली—

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe
३५.५	३६	४०	५२	४८	५५	५६

(३) गन्धक सेले
३२
½ (गन्धक + टेल्यू

न्यूलैंड्स के सप्तक समूह—
योगी तो सिद्ध हुये, पर तत्वों के व
सका। १८६१-१८६४ के लगभग न्
वैज्ञानिक ने तत्वों को परमाणुभार
उसने एक के बाद एक क्रमशः गुर
इस प्रकार रक्खा—

H	Li	Be
१	७	६

इस प्रकार जब उसने ७ तत्व
आठवाँ तत्व क्लोरीन मिला,
तत्व उसे सोडियम मिला जो लीथि
आठवें तत्व से एक नयी पंक्ति आ
के ठीक नीचे रखना आरंभ किय

H	Li	Be
F	Na	Mg
१६	२३	२४

गन्धक तक जब सात तत्व न्यू
फिर आठवाँ तत्व क्लोरीन आ
से उसने तीसरी पंक्ति आरंभ
क्लोरीन के बाद परमाणुभार
सोडियम से मिलता जुलता है
की निम्न प्रकार पूरी कर डाल

H	Li	Be
F	Na	Mg

यह याद रखना चाहिये कि मैंडलीफ के समय में सब तत्त्व ज्ञात न थे, और बहुतों के ठीक परमाणुभार भी नहीं मालूम थे (नहीं तो वह क्रोमियम के बाद टाइटेनियम को न रखता)। कैलसियम तक तो यह क्रम ठीक चला। पर न्यूलैंड्स को यह विश्वास हो गया कि वर्गीकरण में सात-सात तत्त्वों की पंक्तियाँ बनायी जा सकती हैं। प्रत्येक पंक्ति को एक सप्तक (octave) कहते हैं। न्यूलैंड्स ने सप्तक का यह विचार 'स र ग म प ध नि'—संगीत के सप्तक से लिया था। न्यूलैंड्स अपने सप्तक-सिद्धान्त के प्रति इतना पक्षपाती हो गया, कि उसने तत्त्वों के मुख्य गुणों की अवहेलना करके भी फॉसफोरस वर्ग में मैंगनीज़ को और गन्धक वर्ग में लोहे को रख दिया। स्पष्टतः यह वर्गीकरण अधिक महत्त्व का नहीं माना गया। इस सप्तक-सिद्धान्त का उपहास करते हुये फोस्टर (Foster) ने लंदन केमिकल सोसायटी के अधिवेशन में, १८६६ में यहाँ तक कह डाला कि न्यूलैंड्स यदि तत्त्वों के नामों के आद्यवर्ण के क्रम से भी वर्गीकरण कर डालें, तब भी कुछ न कुछ समान गुण मिल जायँगे। अस्तु, २१ वर्ष बाद रायल सोसायटी ने न्यूलैंड्स को परमाणुभार के आधार पर तत्त्वों के वर्गीकरण के उपलक्ष में डेवी-पदक प्रदान किया।

न्यूलैंड्स ने जिस समय वर्गीकरण का यह प्रयास किया था, लगभग उसी समय १८६२ में डि-चैंकोर्टो (de Chancourtois) ने भी परमाणुभार के क्रम से एक वर्गीकरण आरंभ किया था। उसने सर्पिल-कुंडली के चारों ओर क्रम से तत्त्वों को रखना आरंभ किया। प्रत्येक तत्त्व का स्थान परमाणुभार के अनुपात में दूरी लेकर कुंडली पर रक्खा गया था। डि-चैंकोर्टो ने यह देखा कि ऐसा करने पर समान गुणवाले तत्त्व एक ही ऊर्ध्व रेखा में स्थान पा रहे हैं। वर्गीकरण के ये प्रयास अब केवल ऐतिहासिक महत्व के माने जाते हैं।

मैंडलीफ का आवर्त्तनियम—सन् १८६९ में रूस के प्रसिद्ध रसायनज्ञ मैंडलीफ (Mendeleeff) ने अपना आवर्त्तनियम घोषित किया—"तत्त्वों के भौतिक और रासायनिक गुण उनके परमाणुभारों के आवर्त्त फलक हैं।" मैंडलीफ़ ने भी न्यूलैंड्स के समान परमाणु-भारों के क्रम से तत्त्वों का वर्गीकरण आरम्भ किया, पर वह सप्तक-सिद्धान्त के प्रति अन्धविश्वासी न था, वर्गीकरण में उसने समान गुणों पर भी साथ-साथ ध्यान रक्खा। कहीं-कहीं तो उसे गुणों की समानता के समन्वय में परमाणुभार के क्रम की भी उपेक्षा करनी पड़ी। उदाहरणतः, आयोडीन का परमाणु भार (१२६.९२)

टेल्यूरियम के परमाणुभार (१२७.६१) से कम था, पर तब भी यह देखते हुये कि आयोडीन के रासायनिक गुण क्लोरीन के समान हैं, उसने टेल्यूरियम को पहले रक्खा और फिर आयोडीन को। इसी प्रकार उसने देखा कि निकेल के गुण ताँबे से मिलते जुलते हैं, अतः उसने लोहे के बाद कोबल्ट को रक्खा, और फिर निकेल को, यद्यपि निकेल का परमाणुभार कोबल्ट के परमाणुभार से कम था। मैंडलीफ ने तत्त्वों का जो वर्गीकरण किया, उसका नाम "आवर्त्तसंविभाग" है। इसकी विशेषता आगे व्यक्त की जायगी।

चित्र २६—मैंडलीफ (१८३४-१९०७)

मैंडलीफ के समय अनेक तत्वों का आविष्कार नहीं हुआ था। शून्य-समूह (हीलियम आदि निष्क्रिय गैसें) तो बिलकुल भी ज्ञात न था। अतः मैंडलीफ के समय की तैयार की गयी सारणी इस समय की सारणी से भिन्न है। हम आज कल की संशोधित सारणी का विवरण यहाँ देंगे।

(१) मैंडलीफ की पद्धति पर आजकल जो सारणी है उसमें ६ समूह हैं जो ऊर्ध्व रेखा में (ऊपर से नीचे) स्थित हैं। ये समूह क्रमशः शून्य समूह, प्रथम समूह, द्वितीय समूह, तृतीय समूह, चतुर्थ समूह, पंचम समूह, षष्ठ समूह, सप्तम समूह, और अष्टम समूह कहलाते हैं। अष्टम समूह को परिवर्त्तनीय समूह (Transitional group) भी कहते हैं।

(२) प्रथम समूह से लेकर सप्तम समूह तक का प्रत्येक समूह दो उपसमूहों में विभाजित है। इन्हें क—उपसमूह, और ख—उपसमूह कहते हैं। शून्य समूह और अष्टम समूह में कोई उपसमूह नहीं है।

(३) दायें से बायें को जाने वाली ७ अनुप्रस्थ श्रेणियाँ मैंडलीफ के संविभाग में हैं। पहली श्रेणी में केवल हाइड्रोजन और हीलियम हैं। दूसरी और तीसरी श्रेणी में ८-८ तत्त्व हैं। चौथी श्रेणी लम्बी है, जिसमें १८ तत्त्व हैं (पोटैसियम से क्रुप्टन तक)। पाँचवी श्रेणी में रुबीडियम से ज़ीनन तक फिर १८ तत्त्व हैं। छठी श्रेणी में सीज़ियम से रेडन (निटन) तक ३२ तत्त्व हैं। सातवीं श्रेणी में केवल ६ तत्त्व हैं। इस प्रकार इन सातों श्रेणियों में ९२ तत्त्व हैं।

(४) चौथी, पांचवीं, और छठी लम्बी श्रेणियों को दो-दो उपश्रेणियों में विभाजित करके सारणी में दिखाया गया है। पहली उपश्रेणी के तत्त्व बायीं ओर थोड़ा सा खिसका कर रक्खे गये हैं, और दूसरी उपश्रेणी के तत्त्व दाहिनी ओर थोड़ा सा खिसका कर रक्खे गये हैं। इस प्रकार खिसका कर रखने से समूहों के क—उपसमूह और ख—उपसमूह अच्छी तरह व्यक्त हो जाते हैं।

(५) अष्टम समूह में तीन-तीन तत्त्व (लगभग समान परमाणु भार वाले) एक-एक कोष्ठ में ही रख दिये गये हैं। ये तत्त्व ४,५,६ श्रेणियों की उपश्रेणियों के बीच में "संयोजक" का काम करते हैं।

(६) लैन्थेनम के बाद सीरियम (५८) से लेकर लुटेशियम (७१) तक के १४ तत्त्व ऊपर और नीचे के विभाग के बीच में पुल का काम करते हैं। ये सभी तत्त्व एक ही समूह के हैं। इन्हें तीसरे या चौथे समूह में रखा

जा सकता है। परमाणु भारों में थोड़ा-थोड़ा अन्तर है, पर भौतिक और रासायनिक गुणों में ये तत्त्व इतने समान हैं, कि सब को एक ही स्थान पर रखना पड़ता है। इन तत्त्वों के वर्ग को "दुष्प्राप्य पार्थिव" (Rare earths) नाम दिया गया है।

(७) अब तो आवर्त्त संविभाग के लगभग सभी तत्त्वों का (पूरे ९२ का) आविष्कार हो गया है। ८५ वां तत्त्व (एका-आयोडीन), ८७ वां तत्त्व (एका-सीज़ियम) और ९१ वां तत्त्व प्रोटोऐक्टीनियम बहुत सूक्ष्म अंशों में ही पाये गये हैं।

(८) ९२ वें तत्त्व यूरेनियम के बाद भी संविभाग में स्थान रिक्त हैं। ९३ वें, ९४ वें तत्त्व की भी कल्पना की जा चुकी है। इनमें से कुछ के कृत्रिम निर्माण के प्रमाण मिल चुके हैं। इन्हें यूरेनियमोत्तर तत्त्व (Transuranium elements) कहते हैं।

आवर्त्त संविभाग की विशेषतायें—(१) इस संविभाग से यह स्पष्ट है कि तत्त्वों के रासायनिक और भौतिक गुण उनके परमाणुभारों के आवर्त्त-फलक हैं, अर्थात् परमाणु भारों की अपेक्षा से यदि उत्तरोत्तर तत्त्वों को रक्खा जाय तो किसी विशेष स्थल से पूर्व के समान गुण वाले तत्त्व फिर से आने लगते हैं। इस घटना को 'आवर्त्तन' कहते हैं।

(२) समान गुण वाले तत्त्व या तो एक ही कोष्ठ में रक्खे गये हैं, जैसे लोहा, कोबल्ट और निकेल, या उनके परमाणुभार नियत अन्तर पर उपस्थित होते हैं जैसे क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन; कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम।

(३) एक समूह में (और एक ही उपसमूह में) रक्खे गये तत्त्वों की संयोज्यतायें भी एक ही हैं। प्रथम समूह के तत्त्व धनात्मक एक-संयोज्य (Monovalent) हैं, द्वितीय समूह के धनात्मक द्विसंयोज्य। चतुर्थ समूह तक यह धनात्मक संयोज्यता बढ़ती है। चतुर्थ में धनात्मक और ऋणात्मक दोनों संयोज्यतायें चार हो जाती हैं। चतुःसंयोज्य होने के कारण कार्बन इसीलिये CH_4 और CCL_4 दोनों प्रकार के यौगिक देता है। इसके बाद ऋणात्मक संयोज्यता प्रधान होने लगती हैं।

सप्तम समूह में ऋणात्मक संयोज्यता--१ हो जाती है।

समूह	०	१	२	३	४	५	६	७
संयोज्यता	०	+१	+२	+३	+४	+५,-३	+६,-२	+७,-१

(४) जो तत्त्व प्रकृति में बाहुल्य से पाये जाते हैं, वे अधिकतर न्यून परमाणु भार वाले हैं, जैसे हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, सोडियम, कैलसियम, गन्धक, फॉसफोरस आदि।

(५) मैंडलीफ के आवर्त्त-संविभाग में किसी भी तत्त्व का स्थान ज्ञात हो जाय, तो उसके आसपास और ऊपर नीचे वाले तत्त्वों के गुणों को देख कर इस तत्त्व के गुणों का भी अनुमान लगाया जा सकता है।

रसायन शास्त्र के अध्ययन में मैंडलीफ के इस वर्गीकरण का बहुत ही अधिक महत्त्व है। इस ग्रन्थ का प्रत्येक अध्याय इस बात की पुष्टि करेगा।

संविभाग में रिक्त स्थल—मैंडलीफ के समय में सभी तत्त्वों का आविष्कार नहीं हो पाया था। मैंडलीफ ने यह देखा कि यदि परमाणुभार के आधार पर तत्त्वों का वर्गीकरण किया जाय और साथ-साथ तत्त्वों के गुणों पर भी ध्यान रक्खा जाय, तो संविभाग में अनेक कोष्ठ खाली रह जाते हैं। इन रिक्त स्थलों के आधार पर मैंडलीफ को यह विश्वास हो गया, कि अभी रसायनज्ञों को इन तत्त्वों की खोज करनी है। उसका यह विश्वास इतना दृढ़ था कि उसने कुछ रिक्त कोष्ठ वाले तत्त्वों के संभवनीय गुणों की भी कल्पना कर डाली।

उदाहरणतः मैंडलीफ ने यह देखा कि तृतीय समूह में दो तत्त्वों का स्थान रिक्त है। इन दो अज्ञात तत्त्वों का नाम उसने **एका-ऐल्यूमीनियम** और **एका-बोरन** रक्खा। इसी प्रकार चतुर्थ समूह में एक रिक्त कोष्ठ था, इसके लिये मैंडलीफ ने **एका-सिलीकन** की कल्पना की। मैंडलीफ ने इन तत्त्वों के भौतिक और रासायनिक गुणों का अनुमान लगाया। उसका कहना था कि "एकासिलीकन" (जिसका रिक्त स्थान गैलियम और आर्सेनिक के बीच में चतुर्थ समूह में था) के गुण सिलीकन, वंग, गैलियम और आर्सेनिक इन चारों के बीच के होंगे। बाद को एक तत्त्व जर्मेनियम की खोज हुई। जब इस तत्त्व का पता लग गया और इसके गुणों की जाँच की गयी तो इसमें बिलकुल वे ही गुण पाये गये जिनकी भविष्यवाणी मैंडलीफ ने की थी। जर्मेनियम और एकासिलीकन के गुण तुलना के लिये नीचे दिये जाते हैं।

एकासिलीकन, Es (१८७१) (मैंडलीफ का अनुमान)	जर्मेनियम, Ge (१८८६)
१. परमाणु भार ७२	परमाणु भार ७२.६
२. आपेक्षिक घनत्व ५.५	आपेक्षिक घनत्व ५.४७
३. परमाणुक आयतन १३	परमाणुक आयतन १३.२
४. रंग मैला धूसर	रंग धूसर श्वेत
५. जलने पर श्वेत चूर्ण ऑक्साइड EsO_2	जलने पर श्वेत ऑक्साइड GeO_2
६. भाप को कठिनाई से विभाजित करेगा।	पानी को विभाजित नहीं करता।
७. अम्ल के साथ क्षीण प्रतिक्रिया होगी।	हाइड्राक्लोरिक ऐसिड से प्रतिकृत नहीं होता। अम्लराज से प्रतिक्रिया होती है।
८. क्षारों की विशेष प्रतिक्रिया नहीं होगी।	KOH घोल की प्रतिक्रिया नहीं होती। KOH के साथ गलाकर ऑक्सीकृत किया जा सकता है।
९. EsO_2 या EsK_2F_6 पर सोडियम के प्रभाव से धातु तत्त्व मिलेगा।	GeO_2 को कार्बन से अवकृत करने पर और GeK_2F_6 को सोडियम से प्रतिकृत करने पर तत्त्व मिलता है।
१०. EsO_2 का घनत्व ४.७ होगा। यह अग्निजित् पदार्थ है।	GeO_2 का घनत्व ४.७०३ है। यह अग्निजित् है।
११. $EsCl_4$ द्रव होगा, जिसका क्वथनांक १००° से कम होगा, और जिसका 0° पर घनत्व १.९ होगा।	$GeCl_4$ क्वथनांक ८६° है। १८° पर घनत्व १.८८७ है।
१२. EsF_4 फ्लोराइड गैस नहीं होगा।	$GeF_4 . 3H_2O$ सफेद ठोस पदार्थ है।
१३. कार्बन्कि धातु यौगिक, $Es(C_2H_5)_4$ का क्वथनांक १६०° और घनत्व ०.९६ होगा	$Ge(C_2H_5)_4$ यौगिक १६०° पर उबलता है। इसका घनत्व पानी के घनत्व से कुछ कम है।

मैंडलीफ ने जिस एका-ऐल्यूमीनियम की कल्पना की थी, उसके गुण गैलियम (१८७६) के गुणों से मिलते जुलते निकले। इसी प्रकार एकाबोरन के गुण स्कैंडियम (१८७९) के समान सिद्ध हुये। इसी प्रकार मैंगनीज़ के समय में सप्तम समूह में मैंडलीफ ने एकामैंगनीज़ और द्विमैंगनीज़ की कल्पना की थी। ये तत्त्व बाद को नोडक (Noddack) और टके (Tache) ने १९२५ और १९२७ में पता लगाये। इनका नाम मैसूरियम और रैनियम रक्खा गया।

परमाणुभारों का संशोधन—मैंडलीफ के समय तत्वों के जो परमाणुभार ज्ञात थे, उनके आधार पर कई तत्वों का आवर्त्त संविभाग में स्थान ठीक नहीं बैठता था। इन तत्वों के गुण इन्हें अन्य कोष्ठकों में स्थान दे रहे थे। मैंडलीफ ने निश्चयपूर्वक यह विचार प्रस्तुत किया कि इन तत्वों के परमाणुभार ठीक नहीं है। बात यह थी कि तुल्यांक भार तो ठीक निकले थे, पर संयोज्यतायें ठीक प्रकार निश्चित नहीं की जा सकी थीं। इस लिये दुविधा थी।

इंडियम का उदाहरण लीजिये। इसका तुल्यांक भार ३७.७ था। यह खनिजों में यशद (जस्ता) के साथ पाया जाता है, अतः इसका ऑक्साइड Incop समझा गया जिसमें यह द्विशक्तिक है। पर यदि ऐसा है तो इसका परमाणुभार ३७.७ × २ = ७५.४ हुआ। गुणों और परमाणुभार के क्रम के अनुसार इसे द्वितीय समूह में यशद के बाद स्थान मिलना चाहिये, पर इस जगह के कोष्ठक में कोई स्थान खाली नहीं है। इस जगह स्ट्रौंशियम है ही। केवल परमाणुभार के हिसाब से इसे आर्सनिक और सेलेनियम के बीच में स्थान मिलना चाहिये। पर गुणों के आधार पर इस जगह इंडियम का रखना अनुचित था। मैंडलीफ ने यह घोषित किया कि इंडियम की संयोज्यता २ नहीं है बल्कि ३ है, और इसलिये परमाणुभार ३७.७ × ३ = ११३.१ होना चाहिये। बात यह थी कि इंडियम की फिटकरियां भी बनती थीं जो केवल त्रिसंयोज्य तत्वों से बना करती थीं। ऐसा करने पर इसे कैडमियम और वंग के बीच में स्थान मिलना चाहिये। वहाँ के कोष्ठक में स्थान भी रिक्त था। बाद के प्रयोगों से यह सिद्ध हुआ कि इंडियम का सच्चा परमाणुभार ११४.८ है। इस प्रकार मैंडलीफ का अनुमान

सच्चा निकला, और इंडियमका परमाणुभार आवर्त संविभाग के आधार पर ठीक ठीक निश्चय किया जा सका।

इसी प्रकार के संशोधन मैंडलीफ ने बेरीलियम, सीज़ियम, यूरेनियम और प्लैटिनम के परमाणुभारों में भी किये।

प्लैटिनम, ऑसमियम और इरीडियम के जो परमाणुभार उस समय ज्ञात थे उनके संबंध में मैंडलीफ ने कहा कि ये कुछ कम होने चाहिये। यह बात बाद को ठीक सिद्ध हुई।

	ऑसमियम	इरीडियम	प्लैटिनम
१८७० में	१९८·६	१९६·७	१९६·७
१९४० में	१९१·५	१९३·१	१९५·२३

इस प्रकार इन तीनों का क्रम भी जो १८७० में उलटा था, मैंडलीफ के नियमानुसार ठीक कर दिया गया।

मैंडलीफ ने यह भी कहा था कि आवर्त्त संविभाग में स्थिति देखते हुये आयोडीन का परमाणुभार टेल्यूरियम के परमाणुभार से अधिक होना चाहिये। पर मैंडलीफ की इस धारणा की पुष्टि न हो सकी। इस अपवाद को परमाणुसंख्या और समस्थानिकों के आधार पर हम समझने में समर्थ हुये हैं जैसा कि आगे दिखाया जायगा।

आवर्त्त संविभाग में अपवाद—आज कल के भी आवर्त्त संविभाग में परमाणुभारों के क्रम की दृष्टि से कई अपवाद पाये जाते हैं—

[१] आर्गन का परमाणुभार ३९·९४ है और पोटैसियम का ३९·०९६। अतः पोटैसियम को पहले स्थान मिलना चाहिये, और फिर आर्गन को। पर संविभाग में इनका उलटा है।

[२] टेल्यूरियम का परमाणुभार १२७·६१ है और आयोडीन का १२६·९२। इस क्रम से संविभाग में टेल्यूरियम के पहले आयोडीन होना चाहिये, पर है इसके उलटा।

[३] कोबल्ट का परमाणुभार ५८·९४ है और निकेल का ५८·६९। इस दृष्टि से निकेल को पहले रखना चाहिये और तब कोबल्ट को। पर नियम का यहाँ भी उल्लंघन है।

ये तीन अपवाद हैं। अब हम यह जानते हैं कि परमाणुभारों की अपेक्षा परमाणुसंख्या का अधिक महत्व है। संविभाग में तत्वों का क्रम परमाणुसंख्या के हिसाब से है। आर्गन की परमाणुसंख्या १८ है, और फिर पोटैसियम की १९; इसी प्रकार टेल्यूरियम की ५२ है और उसके आगे आयोडीन की परमाणुसंख्या ५३ है। कोबल्ट की परमाणुसंख्या २७ है, और उसके बाद निकेल को स्थान मिला है क्योंकि इसकी परमाणुसंख्या २८ है। परमाणुसंख्यायें एक्सरश्मियों के वर्णानुक्रम के आश्रय पर निश्चित की गयी हैं। अतः हम देखते हैं कि परमाणुसंख्या के आश्रय पर जिन तत्वों की स्थिति आवर्त्त संविभाग में अपवादस्वरूप समझी जाती थी, वह अब परमाणुसंख्या के आधार पर अपवाद नहीं रहती। मैंडलीफ के आवर्त्त नियम को अब हम संशोधित रूप में इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं—

"तत्त्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुण उन तत्त्वों की परमाणुसंख्या के आवर्त्त फलक हैं।"

आवर्त्त संविभाग और समस्थानिक—प्राउट (Prout) ने १८१५ में यह कल्पना प्रस्तुत की थी कि सभी तत्त्वों के परमाणुभार पूर्णसंख्या में होने चाहिये, न कि दशमलवों में। यह कल्पना क्लोरीन के सम्बन्ध में बिलकुल निकम्मी निकली। डेवी ने यथार्थ प्रयोगों द्वारा यह सिद्ध कर दिया कि क्लोरीन का परमाणुभार ३५.५ के लगभग है, और त्रुटियों की संभावना पर विचार रखते हुये भी यह परमाणुभार पूर्ण संख्या ३५ या ३६ नहीं माना जा सकता। प्राउट की यह भी कल्पना थी कि सभी तत्त्व हाइड्रोजन के संघट्टीकरण से बने हैं, और इसी लिये सब का परमाणुभार पूर्ण संख्या होगा।

प्राउट की कल्पना रसायन क्षेत्र से विलुप्त सी हो गयी पर जब से रेडियमधर्मा तत्त्वों पर कार्य्य आरम्भ हुआ, यह स्पष्ट होने लगा कि तत्त्वों के परमाणुभार भिन्न-भिन्न भी हो सकते हैं। रेडियमधर्मा खनिजों के निकट जो सीसा पाया जाता है, उसका परमाणुभार २१६.०८ से लेकर २०६.३४ तक मिलता है, पर सामान्यतः प्राप्त सीसे का परमाणुभार २०७.२१ है।

ऐसा क्यों है? अब हम यह जानते हैं, कि तत्त्वों की मुख्यता उसकी परमाणुसंख्या (Atomic number) है, न कि उसका परमाणुभार। एक परमाणुसंख्या होते हुये भी उसी तत्त्व के कई परमाणुभार हो सकते हैं।

हमारे साधारण सीसे में कुछ परमाणु ऐसे हैं जिनका परमाणुभार २०४ है, कुछ का २०६, कुछ का २०७ और कुछ का २०८ है, पर सब की परमाणु-संख्या ८२ ही है। तत्त्वों की परमाणुसंख्या यह निश्चय करती है, कि आवर्त्त संविभाग में उनका स्थान क्या है। एक ही तत्त्व के परमाणुभार कई हो सकते हैं। सभी परमाणुभार वाले ये तत्त्व आवर्त्त-संविभाग में एक ही स्थान पावेंगे। इन्हें इसी लिये समस्थानिक (Isotope) कहते हैं। सीसे के चार समस्थानिक प्रसिद्ध हैं, २०४,२०६,२०७ और २०८। साधारण सीसे में इनकी प्रतिशतता निम्न प्रकार है—

सीसा २०८—५०.१%
२०६—२८.३%
२०७—२०.१%
२०४— १.५%

इसी कारण साधारण सीसे का परमाणुभार २०७.२१ है।

समस्थानिकों के परमाणुभारों को **मात्रा-संख्या** (Mass number) भी कहते हैं। ये मात्रा-संख्यायें सदा पूर्ण संख्या होती हैं। इस प्रकार समस्थानिकों ने प्राउट की कल्पना को सच्चा सिद्ध कर दिया है। साधारण क्लोरीन का परमाणुभार ३५.४६ इसलिये है, कि इसमें ३५ मात्रा-संख्या वाला समस्थानिक ७६ प्रतिशत और ३७ मात्रा-संख्या वाला समस्थानिक २४ प्रतिशत है। इस अनुपात में दोनों समस्थानिक मिलने पर औसत परमाणुभार ३५.४६ देंगे।

समस्थानिकों की एक सारणी पीछे दी जा चुकी है। यहां कुछ मुख्य समस्थानिक प्रतिशतता सहित दिये जाते हैं।

तत्त्व	परमाणु संख्या	परमाणुभार	मात्रा-संख्या (समस्थानिक)	प्रतिशतता
हाइड्रोजन	१	१.००८	१	९९.९८
			२	०.०२
लीथियम	३	६.९४	६	७.९
			७	९२.१
कार्बन	६	१२.००	१२	९९.३
			१३	०.७

तत्त्व	परमाणु संख्या	परमाणु भार	मात्रा संख्या (समस्थानिक)	प्रतिशतता
गन्धक	१६	३२.०६४	३२	९६.०
			३३	१.०
			३४	३.०
क्लोरीन	१७	३५.४५७	३५	७६
			३७	२४
लोहा	२६	५५.८४	५४	६.५
			५६	९०.२
			५७	२.८
			५८	०.५
निकेल	२८	५८.६९	५८	६६.४
			६०	२६.७
			६१	१.६
			६२	३.७
			६४	१.६
ताँबा	२९	६३.५७	६३	६८
			६५	३२
यशद	३०	६५.३८	६४	५०.४
			६६	२७.२
			६७	४.२
			६८	१७.८
			७०	०.४
ब्रोमीन	३५	७९.९१६	७९	५०.६
			८१	४९.४
चांदी	४७	१०७.८८	१०७	५२.५
			१०९	४७.५
एण्टीमनी	५१	१२१.७७	१२१	५६
			१२३	४४

तत्त्वों के समस्थानिक निकालने में एस्टन (Aston) ने सब से अधिक कार्य्य किया। समस्थानिकों की मात्रा-संख्या निकालने के यन्त्र को "मास-स्पेक्ट्रोग्राफ" या मात्रा-अनुक्रमचित्रक कहते हैं। मान लो कि चांदी के समस्थानिक ज्ञात करने हैं। विसर्गनली में एनोड (धन-द्वार) पर चांदी

को ऊँचे तापक्रम तक गरम करते हैं। चाँदी के कुछ ऋणाणुओं को धनद्वार अपने धन आवेश को शिथिल करने के लिये शोषण कर लेता है। चांदी के परमाणुओं के धनकेन्द्र धन-रश्मि के रूप में आगे बढ़ते हैं। धन-रश्मि के वेग को ऋण और धन-ध्रुवों (चित्र २७) के बीच में स्थापित विद्युत् क्षेत्र

चित्र २७— मात्रा-अनुक्रम-चित्रक

में प्रवाहित करके बढ़ा देते हैं। फिर इस रश्मि-पुंज को विद्युत्-चुम्बक के बीच में होकर प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर यह रश्मि मुड़ जाती है, क्योंकि धन केन्द्र चुम्बक के ऋण क्षेत्र की ओर मुड़ते हैं। यह रश्मि अब फोटोग्राफी के फिल्म पर पड़ती है, और वहाँ इसका चित्र बन जाता है। इस चित्र की स्थिति देखकर मात्रा-संख्या की गणना की जा सकती है।

आवर्त्त संविभाग में हाइड्रोजन का स्थान—हाइड्रोजन की परमाणु-संख्या १ है, यह तत्त्वों के क्रम में सब से पहला है। आवर्त्त संविभाग में इसे किस समूह में स्थान मिलना चाहिये, इस पर विवाद रहा है। परमाणु-संख्या की दृष्टि से इसे हीलियम के ठीक पहले स्थान मिलना चाहिये, अर्थात् सातवें समूह में क्लोरीन के ऊपर। यह फ्लोरीन और क्लोरीन के समान गैस भी है। इनके समान ही यह द्विपरमाणुक है (Cl_2 की तरह H_2), न कि सोडियम आदि की तरह इसका अणु एक परमाणुक है। जैसे कार्बन के साथ क्लोरीन CCl_4 यौगिक बनाती है वैसे ही हाइड्रोजन भी CH_4 देता है, इसी प्रकार $SiCl_4$ और SiH_4 संगठन में समान हैं। इन युक्तियों के आधार पर इसे क्लोरीन के समूह में ही अर्थात् सप्तम समूह में स्थान मिलना चाहिये।

पर हाइड्रोजन सोडियम आदि प्रथम समूही तत्त्वों के समान एक-संयोजक धनात्मक है। इसके आयन Na^+ के समान H^+ हैं। यह क्लोरीन, आदि तत्त्वों से वैसे ही आसानी से संयुक्त होता है जैसे कि सोडियम। हाइड्रोजन

सोडियम आदि तत्त्वों के साथ स्थायी यौगिक नहीं देता। इन युक्तियों के आधार पर हाइड्रोजन को प्रथम समूह में स्थान मिलना चाहिये।

वस्तुतः तत्त्वों के ऋणाणु-उपक्रम के आधार पर यह प्रश्न ही नहीं उठता कि इसे किस समूह में स्थान दिया जाय। पहली परिधि पर दो ही ऋणाणु रह सकते हैं, अतः पहली श्रेणी में दो ही तत्त्वों के लिये स्थान है—हाइड्रोजन और हीलियम।

चित्र २८—नील्स बोर (जन्म १८८५)

शून्य समूह के तत्त्व—जिस समय मैंडलीफ़ ने आवर्त्तसंविभाग की आयोजना की थी उस समय आर्गन, हीलियम आदि तत्त्वों का पता न था। लार्ड रेले (Rayleigh) ने १८६४ में आर्गन का पता लगाया और इसके बाद सर विलियम रेमज़े (Ramsay) ने हीलियम, क्रुप्टन, ज़ीनन और रेडन की खोज की। अब प्रश्न था कि इन गैसों को संविभाग में कहां स्थान दिया जाय। रेमज़े ने यह कल्पना प्रस्तुत की कि एक ओर तो प्रबल धनात्मक

प्रथम समूह के तत्त्व हैं और दूसरी ओर के प्रबल ऋणात्मक सप्तम समूह के हैलोजन तत्त्व हैं। इन दोनों के बीच में एक ऐसा निष्क्रिय समूह होना चाहिये जिसके तत्त्व न ऋणात्मक हों, और न धनात्मक। इस समूह का नाम "शून्य-समूह" रक्खा गया, और हीलियम, नेओन, आर्गन, क्रुप्टन, ज़ीनन और रेडन (निटन) को इस समूह में स्थान मिला। परमाणुसंख्या के नियम ने इस धारणा की पुष्टि की।

ऋणात्मक सप्तम समूह	शून्य समूह	धनात्मक प्रथम समूह
	He २	Li ३
F ६	Ne १०	N ११
Cl १७	A १८	K १६
Br ३५	Kr ३६	Rb ३७
I ५३	Xe ५४	Cs ५५

संविभाग के संयोजक समूह—मैंडलीफ़ के आवर्त संविभाग में कई प्रकार के संयोजक समूह हैं—

(१) चतुर्थ समूह इस अर्थ में संयोजक है कि इसके पहले के तीन समूह में प्रबल धनात्मक तत्त्व और आगे के तीन समूहों में प्रबल ऋणात्मक तत्त्व हैं। इस समूह के तत्त्व CCl_4, CH_4 ; SiH_4 , $SiCl_4$; आदि दोनों प्रकार के यौगिक देते हैं, अर्थात् न ये ऋणात्मक हैं, और न धनात्मक।

(२) अष्टम समूह के तत्त्व इस अर्थ में संयोजक हैं, कि ये दीर्घ श्रेणियों की दोनों उपश्रेणियों को जोड़ते हैं—(Fe, Co, Ni) ये एक उपश्रेणी K...Mn और दूसरी उपश्रेणी Cu...Br के बीच में स्थित हैं।

(३) शून्य समूह के हीलियम से रेडन तक के तत्त्व इस अर्थ में संयोजक हैं कि ये प्रबल धनात्मक प्रथम समूह और प्रबल ऋणात्मक सप्तम समूह के बीच में हैं।

(४) दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्व लेन्थेनम के पहले के और हेफनियम के बाद के तत्त्वों के बीच में पुल का कार्य्य करते हैं, इस अर्थ में ये भी संयोजक हैं।

लोथरमेयर का आवर्त्त वक्र—मैंडलीफ ने जिस समय आवर्त्त नियम का आविष्कार किया, लगभग उन्हीं वर्षों में १८७० में लोथर मेयर (Lothar Meyer) ने भी इस नियम को दूसरी तरह से व्यक्त किया। यदि तत्त्वों के परमाणुभारों को उनके ठोस अवस्था वाले घनत्व से भाग

चित्र २६—लोथरमेयर का वक्र

दे दिया जाय, तो जो भागफल आवेगा, उसे परमाणु-आयतन कहते हैं।
लोथर मेयर ने एक वक्र इस प्रकार खींचा कि य-अक्ष पर उसने परमाणुभार लिये और र-अक्ष पर परमाणु-आयतन (चित्र २९)। ऐसा करने पर उसे एक आवर्त-वक्र मिला, अर्थात् ऐसा वक्र जो पहले ऊपर चढ़ता है, और कुछ दूर जाकर फिर नीचे उतरता है, और फिर ऊपर उठता है, और फिर नीचे उतरता है। ऐसा लगभग ५-६ बार होता है ? इस वक्र से निम्न विशेषतायें स्पष्ट होती हैं—

(१) वक्र के शिखर पर लीथियम, सोडियम, पोटैसियम, रूबीडियम और सीज़ियम तत्त्व हैं (प्रथम समूही क्षार तत्त्व)।

(२) शिखर से बायीं ओर नीचे उतर कर क्षार तत्त्वों से ठीक पहले शून्य-समूही तत्त्व नेओन, आर्गन, क्रुप्टन, ज़ीनन, निटन आदि हैं।

(३) शून्य तत्त्वों के नीचे ही फिर सप्तम समूह के हैलोजन तत्त्व-फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन हैं।

(४) वक्र के शिखर से दायीं ओर नीचे उतरने पर द्वितीय समूह के मुख्य तत्त्व बेरीलियम, मेगनीसियम, कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम मिलेंगे।

(५) इसी प्रकार सभी वक्रों में तृतीय और चतुर्थ समूह के तत्त्वों की स्थितियाँ समान हैं।

(६) अष्टम समूह के संयोजक तत्त्व (लोहा, कोबल्ट, निकेल); (रुथेनियम, रोडियम, पैलेडियम) ; और (ऑसमियम, इरीडियम, प्लैटिनम) इन वक्रों के पैंदों में समान रूप से स्थित हैं। और इनसे ठीक ऊपर पैंदे के दाहिनी ओर के भाग पर क्रमशः ताम्र, रजत, और स्वर्ण हैं। और पैंदे के ठीक बायीं ओर मैंगनीज़, मेसूरियम, रैनियम; और इनसे पूर्व क्रोमियम, मौलिबडीनम और टंगसटन हैं।

अभिप्राय यह है, कि जो विशेषतायें मैंडलीफ के संविभाग से व्यक्त होती हैं, वे ही लोथर मेयर के आवर्त वक्र से भी। आज कल के लोथर मेयर वक्र में य-अक्ष पर परमाणुभार न लेकर परमाणु संख्या अंकित करते हैं।

आवर्त्तता और अन्य भौतिक गुण—परमाणुभार (अथवा परमाणु संख्या) और परमाणु आयतन की अपेक्षा से जिस प्रकार का आवर्त्त वक्र मिलता है, लगभग उसी प्रकार के आवर्त वक्र परमाणुभार और अन्य भौतिक गुणों की अपेक्षा से भी मिलेंगे, आयनीकरण विभव (ionisation

potential) किस प्रकार परमाणुसंख्या के अनुसार आवर्त्त रूप में परिवर्त्तित होता है यह निम्न अंकों से स्पष्ट हो जायगा—

तत्त्व	परमाणु संख्या	आय० विभव	तत्त्व	परमाणु संख्या	आय० विभव	तत्त्व	परमाणु संख्या	आय० विभव	तत्त्व	परमाणु संख्या	आय० विभव
H	१	१३.५									
He	२	२४.५									
Li	३	५.४	Na	११	५.१	K	१९	४.३	Rb	३७	४.१
Be	४	९.३	Mg	१२	७.६	Ca	२०	६.१	Sr	३८	५.७
B	५	८.३	Al	१३	५.९	Sc	२१	६.६	In	४९	५.८
C	६	११.२	Si	१४	८.१	Ge	३२	७.८	Sn	५०	७.४
N	७	१४.५	P	१५	१३.३	As	३३	—	Sb	५१	८.३
O	८	१३.६	S	१६	१०.३	Se	३४	९.५	Te	५२	—
F	९	१८.६	Cl	१७	१३.०	Br	३५	११.६	I	५३	१०.२
Ne	१०	२१.५	A	१८	१५.७	Kr	३६	१३.९	Xe	५४	१२.१
			Cu	२९	७.७	Ag	४७	७.५	Au	७९	९.२
			Zn	३०	९.३	Cd	४८	८.९	Hg	८०	१०.४
			Cr	२४	६.७	Mo	४२	७.३	W	७४	—
			Mn	२५	७.४	Ma	४३	—	Re	७५	—
			Fe	२६	७.८	Ru	४४	७.७	Os	७६	—
			Co	२७	७.८	Rh	४५	७.७	Ir	७७	—
			Ni	२८	७.६	Pd	४६	८.३	Pt	७८	९.२

इन अंकों से स्पष्ट है कि प्रत्येक श्रेणी में आयनीकरण-विभव नियमानुसार बढ़ता जाता है। क्षार तत्त्वों का सब से कम है, और शून्य समूही तत्त्वों का सब से अधिक। इसी प्रकार की समानता उपश्रेणी वाले तत्त्वों में भी मिलती है।

तत्त्वों के द्रवणांक—तत्त्वों के द्रवणांकों में भी कुछ आवर्त्तता पायी जाती है (चित्र ३०)। चतुर्थ श्रेणी के तत्त्वों के द्रवणांक से यह बात स्पष्ट हो जायगी—

तत्त्व	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
द्रवणांक	६२^{0}	८१०^{0}	१२००^{0}	१८००^{0}	१७१०^{0}	१६१५^{0}	१२६०^{0}

ये द्रवणांक चतुर्थ समूह (Ti) तक बढ़ते हैं, और फिर उत्तरोत्तर कम होते जाते हैं।

प्रथम समूह (क-उपसमूह) के तत्त्वों में परस्पर भी एक क्रम दिखायी देता है—

तत्त्व	Li	Na	K	Rb	Cs
द्रवणांक	१८६^0	६७.५^0	६२^0	३८^0	२६^0

चित्र ३०-तत्त्वों के द्रवणांकों में आवर्त्त नियम

अर्थात् जैसे-जैसे परमाणुभार बढ़ता जाता है, द्रवणांक कम होते जाते हैं।

आपेक्षिक ताप—एक ही समूह के तत्त्वों के आपेक्षिक ताप में भी क्रम दिखायी देता है—

तत्त्व	Cl	Br	I	Mg	Zn	Cd
आपेक्षिक ताप	०.२३	०.११	०.०५	०.२५	०.०६	०.०५

चित्र ३१-तत्त्वों के घनत्वों में आवर्त्त नियम

इस प्रकार के क्रमों का उल्लेख आगे के अध्यायों में स्थान स्थान पर कर दिया गया है।

तत्त्वों के यौगिकों में आवर्त्तता—न केवल तत्त्वों के गुणों में, प्रत्युत उनके यौगिकों के गुणों में भी आवर्त्तता कभी कभी व्यक्त होती है। नीचे की सारणी में गलित (fused) क्लोराइडों की विद्युत् चालकतायें उनके द्रवणांकों पर दी गयी हैं जिनसे यह बात स्पष्ट है।

समूह १	२	३	४	५	६
HCl					
$<१०^{-6}$					
LiCl	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4		
१६६	<०.०८६	०	०		
NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_5	
१३३	२८८	१.५×१०^{5}	०	०	
KCl	$CaCl_2$	$ScCl_3$	$TiCl_4$	VCl_5	
१०३	५१.९	१५	०	०	
RbCl	$SrCl_2$	YCl_3	$ZrCl_4$	$NdCl_5$	$MoCl_6$
७८.२	५५.७	९.५		२×१०^{7}	१.८×१०^{-6}
CsCl	$BaCl_2$	$LaCl_3$	—	$TaCl_5$	WCl_6
६६.७	६४.६	२९		३×१०^{7}	२×१०^{-6}
			$ThCl_4$		UCl_6
			१६		०.३४

कुछ क्लोराइडों के क्वथनांक भी आवर्त्तता प्रदर्शित करते हैं जैसा कि निम्न अंकों से स्पष्ट है—

क्लोराइड	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
क्वथनांक	१३५०^{0}	१४७०^{0}	१५००^{0}	१४००^{0}	१२७०^{0}

(१ वातावरण पर)

तत्त्वों के वर्गीकरण के अन्य प्रयास—तत्त्वों के वर्गीकरण के अब तक अनेक प्रयास किये गये हैं। संयोजक समूहों एवं दुष्प्राप्य पार्थिवों की स्थिति का सब से सुन्दर चित्रण जूलियस थॉमसन (Julius Thomson) ने किया था जो यहाँ दिया जाता है (चित्र ३२)। इसके आधार पर ही बोर (Bohr) ने अपना ऋणाणु उपक्रम निर्धारित किया। ऋणाणु सिद्धान्त की दृष्टि से यह सब से अधिक सुन्दर और स्पष्ट है।

रेडियमधर्मा पदार्थों का विभाजन और आवर्त्त संविभाग—

रेडियम या यूरेनियम के समान तत्त्वों के केन्द्र विभाजित होने पर एलफा या बीटा कण देते रहते हैं। प्रत्येक एलफा कण के निकलने पर

चित्र ३२—जूलियस थॉमसन द्वारा वर्गीकरण

परमाणुभार में ४ की कमी और परमाणुसंख्या में २ की कमी हो जाती है क्योंकि एलफा कण द्वयाविष्ट हीलियम परमाणु है—

$$\text{एलफा कण} = {}^{4}He_{2}$$

परमाणुसंख्या का २ कम हो जाने का यह अर्थ है कि विभाजन के अनन्तर बने नये तत्व का आवर्त-संविभाग में स्थान दो खाने पीछे होगा।

$$^{238}U_{92} - \text{एलफाकण} = {}^{234}Ux_{90}$$

छठा समूह → चौथा समूह

यूरेनियम छठे समूह का तत्त्व है, और एलफा कण दे डालने पर यह ४थे समूह का तत्त्व रह जाता है।

चित्र ३३—रेडियमधर्मा पदार्थों में स्थानान्तरण नियम

रेडियमधर्मा परमाणु जब बीटा कण (जो ऋणाणु हैं) दे डालते हैं, तो परमाणुभार में कोई विशेष अन्तर नहीं आता, क्योंकि ऋणाणुओं का भार

नहीं के बराबर है। पर ऋणाणु पर एक इकाई ऋण आवेश है, अतः इसके निकल जाने पर केन्द्र पर १ ऋण आवेश की कमी हो जाती है, अर्थात् परमाणु-संख्या १ बढ़ जाती है। इसका अभिप्राय यह है कि नये तत्त्व का स्थान आवर्त्त संविभाग में १ खाना आगे की ओर होगा।

Ux— बीटा कण = Ux_2
६० ६१
४था समूह → ५वाँ समूह

Ux_2 — बीटा कण = U_{II}
६१ ६२
५वाँ समूह → ६ठा समूह

साथ में दिये गये चित्र ३३ द्वारा यह "स्थानान्तरण नियम" (displacement law) अच्छी प्रकार व्यक्त होता है।

प्रश्न

१. मैंडलीफ़ का आवर्त्त-नियम क्या है? इसके उपयोग क्या हैं? इसमें क्या अपवाद है? (प्रयाग, बी०एस-सी० १६३६)

२. आवर्त्त संविभाग और परमाणुरचना में क्या सम्बन्ध है?

३. आवर्त्त संविभाग में हाइड्रोजन के स्थान की मीमांसा करो।

४. समस्थानिक किसे कहते हैं? परमाणुभार की अपेक्षा परमाणु संख्या का उपयोग आवर्त्त संविभाग में क्यों श्रेयस्कर है?

५. तत्त्वों के भौतिक गुणों में भी आवर्त्त नियम पाया गया है— इसे व्यक्त करो।

६. रेडियमधर्मा पदार्थों के सम्बन्ध में "स्थानान्तरण नियम" क्या है?

७. शून्य समूह के तत्त्वों को मैंडलीफ़ के संविभाग में किस प्रकार स्थान दिया गया?

अध्याय ४

संयोज्यता (पूर्वार्ध)

[Valency]

हाइड्रोजन के ऐसे यौगिक पाए जाते हैं, जिनमें किसी तत्त्व का एक परमाणु हाइड्रोजन के एक, दो, तीन या चार परमाणुओं से संयुक्त होता है—

HCl	H_2O	H_3N	H_4C
हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड	पानी	अमोनिया	मेथेन

हम हाइड्रोजन की अपेक्षा से अन्य तत्त्वों के संयोग की अवस्था की तुलना कर सकते हैं। संयोग-क्षमता के गुण को **संयोज्यता** (valency) कहते हैं। अगर हाइड्रोजन की संयोज्यता हम एक मानें, तो ऊपर के यौगिकों से स्पष्ट है कि क्लोरीन की संयोज्यता भी १ होगी, ऑक्सीजन की संयोज्यता २ होगी, नाइट्रोजन की ३ और कार्बन की ४। इन तत्त्वों को हम क्रमशः एक-संयोज्य (univalent), द्विसंयोज्य (bivalent), त्रिसंयोज्य (trivalent) और चतुःसंयोज्य (tetravalent) कहते हैं।

क्लोरीन एक-संयोज्य है, अतः इसके योग से बने क्लोराइडों के संगठन के आधार पर अधातुओं और धातुओं की संयोज्यता भी निर्धारित की जा सकती है। नीचे दिए यौगिकों से यह स्पष्ट है—

Cl_2O, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ आदि यौगिकों में ऑक्सीजन, बेरियम, कैलसियम, यशद आदि तत्त्व द्विसंयोज्य (bivalent) हैं।

NCl_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$ आदि यौगिकों में नाइट्रोजन, ऐल्यूमीनियम, फेरिक (लोह) आदि तत्त्व त्रिसंयोज्य हैं।

CCl_4, $SnCl_4$, $SiCl_4$, $GeCl_4$ आदि यौगिकों में कार्बन, वंग (टिन), सिलिकन, जर्मेनियम आदि तत्त्व चतुःसंयोज्य हैं।

PCl_5	यौगिक में	फॉसफोरस	पंचसंयोज्य है।
WCl_6	यौगिक में	टंगस्टन	षट्संयोज्य है।

अम्ल में से कितने परमाणु हाइड्रोजन के स्थानान्तरित होते हैं, इस आधार पर भी धातु तत्त्वों की संयोज्यता निर्धारित की जा सकती है। जैसे कैलसियम और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से दो हाइड्रोजन स्थानान्तरित होते हैं, अतः कैलसियम की संयोज्यता २ हुई—

$$Ca + 2\,H\,Cl = Ca\,Cl_2 + H_2$$

अतः हम तुल्यांक भार, संयोज्यता और परमाणु भार में भी सम्बन्ध निश्चित कर सकते हैं—

परमाणु भार = संयोज्यता × तुल्यांक भार

अथवा संयोज्यता = $\frac{\text{परमाणु भार}}{\text{तुल्यांक भार}}$

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में तत्त्वों का जो वर्गीकरण है, वह तत्त्वों की संयोज्यता पर अच्छा प्रकाश डालता है। शून्य समूह के हीलियम, आर्गन आदि तत्त्वों की संयोज्यता भी शून्य है।

प्रथम समूह के तत्त्व हाइड्रोजन, लीथियम, सोडियम, पोटैसियम आदि की संयोज्यता १ है।

द्वितीय समूह के तत्त्व बेरीलियम, मेगनीशियम, कैलसियम आदि तत्त्वों की संयोज्यता २ है।

तृतीय समूह के तत्त्व बोरोन, ऐल्यूमीनियम, गैलियम आदि की संयोज्यता ३ है।

चतुर्थ समूह के तत्त्व कार्बन, सिलिकन और कुछ यौगिकों में सीस (जैसे $Pb\,Cl_4$ और $Pb\,O_2$ में) की संयोज्यता ४ है।

पंचम समूह के तत्त्व नाइट्रोजन, फॉसफोरस, आर्सेनिक, आदि की संयोज्यता ५ है (जैसे $N_2\,O_5$, PCl_5, As_2O_5, $Sb\,Cl_5$ आदि यौगिकों में)।

षष्ठ समूह के तत्त्व गन्धक और टंग्सटन कुछ यौगिकों में संयोज्यता ६ भी प्रदर्शित करते हैं, जैसे SF_6, SO_3, WCl_6 यौगिकों में।

सप्तम समूह में क्लोरीन, आयोडीन, और मैंगनीज़ कुछ यौगिकों में संयोज्यता ७ प्रदर्शित करते हैं, जैसे Cl_2O_7, KIO_4, Mn_2O_7 और $KMnO_4$ में।

अष्टम समूह के ऑसमियम और रूथेनियम कुछ यौगिकों में संयोज्यता ८ प्रदर्शित करते हैं, जैसे $Os\ O_4$, $Os\ F_8$, और $Ru\ O_4$ में।

अस्थिर संयोज्यता—यह आवश्यक नहीं है, कि सभी यौगिकों में तत्त्व की संयोज्यता स्थिर हो। कभी-कभी इनमें परिवर्तन भी देखा जाता है। फॉसफोरस त्रिसंयोज्य और पंचसंयोज्य दोनों हो सकता है, जैसे PCl_3 और $P\ Cl_5$ यौगिकों में। गन्धक की संयोज्यता २, ४ और ६ दोनों हो सकती है, जैसे SO_2 और SO_3 यौगिकों में। नाइट्रोजन की संयोज्यता ३ और ५ दोनों हो सकती है, जैसे $N\ H_3$, और $N_2\ O_5$ में। बहुधा हाइड्रोजन के साथ के यौगिकों में निम्नतम संयोज्यता प्रदर्शित होती है, और ऑक्सीजन के साथ के यौगिकों में उच्चतम।

धातुओं की संयोज्यतायें भी भिन्न-भिन्न होती हैं। इन संयोज्यताओं के आधार पर—अस (—ous) और—इक (—ic) यौगिक बनते हैं। —अस यौगिकों में संयोज्यता कम होती है, और—इक यौगिकों में अधिक।

धातु	—अस यौगिक	संयोज्यता	—इक यौगिक	संयोज्यता
स्वर्ण, Au	$AuCl$	१	$AuCl_3$	३
ताम्र, Cu	$CuCl$	१	$CuCl_2$	२
पारद, Hg	$HgCl$	१	$HgCl_2$	२
क्रोमियम, Cr	$CrCl_2$	२	$CrCl_3$	३
मैंगनीज़, Mn	$MnCl_2$	२	$MnCl_3$	३
लोह, Fe	$FeCl_2$	२	$FeCl_3$	३
कोबल्ट, Co	$CoCl_2$	२	$CoCl_3$	३
निकेल, Ni	$NiCl_2$	२	$NiCl_3$	३
प्लैटिनम, Pt	$PtCl_2$	२	$PtCl_4$	४
वंग, Sn	$SnCl_2$	२	$SnCl_4$	४

संयोज्यताओं का चित्रण—संयोज्यताओं का प्रदर्शन (१) बन्ध (bond) द्वारा और (२) ऋणाणु (electron) द्वारा किया जाता है। एकबन्ध-पद्धति में यह चित्रण निम्न प्रकार किया जाता है—

$$H-Cl \qquad H-O-H \qquad H-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-H \qquad H-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-H$$

क्लोरीन और हाइड्रोजन दोनों की संयोज्यता १ है, अतः हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के चित्र में दोनों के परमाणुओं के बीच में एक रेखा या एकबन्ध है। पानी के अणु के चित्र में ऑक्सीजन के साथ दो बन्धों का योग है, क्योंकि ऑक्सीजन की संयोज्यता २ है। नाइट्रोजन की संयोज्यता ३ है, अतः अमोनिया के अणु के चित्र में ३ बन्ध दिखाए गए हैं। मेथेन के चित्र में कार्बन के साथ ४ बन्ध हैं।

गन्धक की संयोज्यता अगर ६ मानी जाय, तो सलफ्यूरिक ऐसिड के अणु का चित्रण इस प्रकार होगा—

$$O=\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\displaystyle O}}}{\underset{|}{S}}}}-O-H \qquad\qquad O=\overset{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\displaystyle O}}}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\displaystyle O}}}{\underset{|}{P}}}}-O-H$$

इसी प्रकार फॉसफोरिक ऐसिड, H_3PO_4, में फॉसफोरस की संयोज्यता ५ दिखायी गयी है।

ऋणाणु पद्धति पर प्रत्येक बन्ध के स्थान में दो। ऋणाणु अर्थात् ऋणाणु-युग्म (electron pair) का उपयोग करते हैं। परमाणु के बाह्यतम कक्ष में जो ऋणाणु होते हैं, उनका उपयोग इन संयोज्यताओं को निर्धारित करने में होता है।

$$H-O-H \qquad H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H$$

ऑक्सीजन के बाह्यतम कक्ष में ६ ऋणाणु हैं, और दो हाइड्रोजनों ने

दो ऋणाणु दिए। ये आठों ऋणाणु मिलकर चार युग्म बनाते हैं जो चित्र में ऑक्सीजन के चारों ओर सूचित किए गए हैं।

H—Cl   H:C̈l:

O = C = O   Ö: :C: :Ö

द्विगुण बन्ध (double bond) चार ऋणाणुओं से सूचित किए जाते हैं, जैसे CO_2 के चित्र में।

HO—S(=O)(=O)—OH   H :Ö :S̈: Ö: H (ऊपर व नीचे :Ö:)

सलफ्यूरिक ऐसिड, H_2SO_4, के चित्र के लिए बाह्यतम कक्षों के ऋणाणु निम्न हिसाब से मिलेंगे—

२ हाइड्रोजनों के	२ ऋणाणु
१ गंधक के	६ ,,
४ ऑक्सीजन के	२४ ,,
योग	३२ ऋणाणु

ऊपर दिए गए चित्र में ये ३२ ऋणाणु चित्रित किए गए हैं। इस चित्र से स्पष्ट है कि गन्धक के चारों ओर ऋणाणुओं का एक अष्टक (octet) है, और यह अष्टक ४ बन्धों का सूचक है (क्योंकि प्रत्येक बन्ध में दो ऋणाणुओं का उपयोग होता है)। इस चित्र में ऑक्सीजन परमाणु के चारों ओर भी ऋणाणु अष्टक (electron octet) दिखाए गए हैं। ऋणाणु पद्धति से संयोज्यता सूचित करने पर यह आवश्यक नहीं रह जाता कि गन्धक की संयोज्यता ६ दिखायी जाय (जैसी कि बन्ध पद्धति के प्रदर्शन में आवश्यक है)।

संयोज्यताओं के प्रकार—संयोज्यताएँ या बन्धन (linkage) दो प्रकार के माने जाते हैं—

(१) ध्रुवीय बन्धन (polar linkage) या आयनित (ionised) बन्धन। इन्हें वैद्युत्संयोज्य (electrovalent) बन्धन भी कहते हैं।

(२) अध्रुवीय बन्धन (nonpolar linkage) या निरायनित (unionized) बन्धन।

अध्रुवीय बन्धन भी दो प्रकार के हैं :—

(क) सहसंयोज्य (covalence) जिसका उपयोग कार्बनिक यौगिकों में विशष होता है।

(ख) सवर्ग सहसंयोज्य (coordinate covalence) जिसका उपयोग १८६३ में वर्नर (Werner) ने सवर्गी यौगिकों (coordination compound) में किया।

ध्रुवीय बन्धन या वैद्युत्संयोज्य बन्धन(Electrovalent Linkage)—अकार्बनिक रसायन के उन अम्ल, क्षार और लवणों में इनका उपयोग होता है जो पानी या अन्य विलायकों में घुल कर तत्काल आयन देते हैं, जैसे सोडियम क्लोराइड, Na Cl। सोडियम के बाह्यतम कक्ष में एक ऋणाणु है जिसे हम (X) से सूचित करेंगे और क्लोरीन के बाह्यतम कक्ष में ७ ऋणाणु हैं जिन्हें हम बिंदु (·) से सूचित करेंगे। जब सोडियम क्लोराइड अणु बनता है, तो सोडियम के बाह्यतम कक्ष का अकेला ऋणाणु क्लोरीन के कक्ष में प्रविष्ट हो जाता है, और क्लोरीन का ऋणाणु अष्टक (octet) पूरा कर देता है।

सोडियम ने एक ऋणाणु दे डाला, इसलिए सोडियम पर धनात्मक आवेश (charge) की एक इकाई हो गयी।

$$Na \rightleftharpoons Na^+ + \text{ऋ}$$

क्लोरीन ने एक ऋणाणु ले लिया, अतः इस क्लोरीन आयन पर एक ऋणात्मक आवेश हुआ।

$$Cl + \text{ऋ} = Cl^-$$

$$\text{अतः } NaCl = Na^+ + Cl^- = Na^+ + [\times \ddot{Cl}:]^-$$

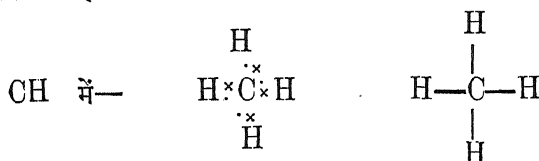
इसी प्रकार बेरियम क्लोराइड से दो धनात्मक आवेश वाली बेरियम आयन मिलती है—

$$Ba\,Cl_2 = Ba^{++} + 2\,Cl^- = Ba^{++} + 2\left[\,\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\times Cl:}}\,\right]^-$$

अध्रुवीय बन्धन—अध्रुवीय बन्धन को निरायनित बन्धन भी कहते हैं। यह ऋणाणुओं के सहकार (share) से बनते हैं। एक बन्धन के लिए दो ऋणाणु चाहिए। दो तत्वों के बीच में एक अध्रुवीय बन्धन की स्थापना दो प्रकार से हो सकती है।

(१) दोनों तत्वों ने एक-एक ऋणाणु दिया हो, और दोनों के सहकार से एक बन्धन बना हो—जैसे

CH में—

```
   H                 H
  ·×                 |
H×C×H            H—C—H
  ·×                 |
   H                 H
```

इसमें प्रत्येक बन्धन के लिए एक ऋणाणु (×) कार्बन ने दिया है, और एक ऋणाणु (.) हाइड्रोजन से मिला है।

(२) एक तत्व ने ही दो ऋणाणु दिए हों और इनके उपयोग से दो तत्वों के बीच में बन्धन स्थापित हुआ हो। जैसे NH_3 से अमोनियम मूल $(NH_4)^+$ का बनना।

$$NH_4\,Cl = NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

हाइड्रोजन आयन के पास अब अपना कोई ऋणाणु नहीं है। नाइट्रोजन की बाह्यतम कक्षा में पांच ऋणाणु हैं, जिनमें से तीन तो अमोनिया बनाने में ३ हाइड्रोजनों के साथ सहसंयोज्य हैं। दो ऋणाणु फिर भी बच जाते हैं—

```
  ×                  H
 ×N×   +  3 H·  =   ·×
  ×               H×N×
                    ·×
                     H
```

```
   H                    ⎡   H     ⎤+
  ·×                    ⎢  ·×     ⎥
H×N×     +  H+  =       ⎢ ×N×H    ⎥
  ×·                    ⎢  ×·     ⎥
   H                    ⎣   H     ⎦
```

इसी प्रकार जब BF_3 और KF के योग से KBF_4 बनता है, उसके आयन BF_4^+ का संगठन भी इसी प्रकार बनता है।

$$\dot{B}\cdot + 3\left[\,{}^{\times\times}_{\times}F^{\times}_{\times}{}_{\times\times}\right] = \begin{matrix} & F & \\ F & B & F \end{matrix}$$

$$F^{\times} = {}^{\times\times}_{\times}F^{\times}_{\times}{}_{\times\times} \qquad \begin{matrix} & F & \\ F & B & F \\ & F & \end{matrix}$$

अतः $\therefore$ $BF_3 + F_4^{\times} = BF^{-} =$

बोरन के पास फ़्लोराइड आयन (F^-) से संयुक्त होने के लिए कोई ऋणाणु नहीं था। दो ऋणाणुओं का युग्म इसे फ्लोराइड आयन से मिला।

सवर्ग सह संयोज्यता (Coordinate Covalency)—बहुत से यौगिक अपनी संतृतावस्था में भी कुछ अन्य मूलों या ऋणाणुओं से संयुक्त हो सकते हैं, जैसे $Cu\,SO_4$ से $Cu\,SO_4 . 5\,H_2O$ का बनना; अथवा $Ca\,Cl_2$ से $Ca\,Cl_2 . 6NH_3$ का बनना। इसी प्रकार कोबल्टैमिनों (cobaltammines) का बनना, आदि। इस प्रकार की संयोज्यताओं के भी नियम हैं। जिन संयोज्यताओं का इस प्रकार के यौगिकों में प्रयोग होता है, उन्हें हम **सवर्ग सहसंयोज्य** कहते हैं।

यह स्मरण रखना चाहिये कि हाइड्रोजन की सहसंयोज्यता अधिक से अधिक २ हो सकती है। लीथियम से फ़्लोरीन तक के तत्त्वों की अधिकतम सहसंयोज्यता ४ है; सोडियम से ब्रोमीन तक के यौगिकों की अधिकतम सहसंयोज्यता ६ है; और शेष रुबीडियम से यूरेनियम तक के तत्त्वों की अधिकतम सहसंयोज्यता ८ है।

हाइड्रोजन की अधिकतम दो सहसंयोज्यता है, अतः $(H_2O)_2$ या $H_2\,F_2$ के प्रकार के अणु बन सकते हैं—

$$H-\overset{|}{\underset{|}{\underset{H}{O}}} \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{\underset{H}{O}}}- \qquad H-\overset{|}{\underset{|}{F}} \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{F}}-$$

वर्नर (Werner) का कथन है कि कुछ परमाणुओं में दूसरे मूलों, समूहों, और यहाँ तक कि संतृप्त अणुओं से भी संयुक्त होने की क्षमता होती है, और संयोग में सहकारी संयोज्यताओं (subsidiary valencies) का उपयोग किया जाता है। ये समूह केन्द्रीय मुख्य परमाणु से सवर्गित रहते हैं, और इस प्रकार बने संकीर्ण (complex) यौगिकों को **सवर्गी संकीर्ण** (coordinate complex) कहते हैं। सवर्गी संकीर्ण के समूहों का आयनीकरण नहीं होता है। केन्द्रीय परमाणु से अधिकतम कितनी आयनों या समूहों का योग हो सकता है, इस संख्या को **सवर्गायन संख्या** (coordination number) कहते हैं।

हम कोबल्टैमीन का उदाहरण लेंगे। कोबल्टिक क्लोराइड, $CoCl_3$; के साथ ६ अमोनिया-अणु संयुक्त होकर $Co(NH_3)_6Cl_3$ यौगिक बनता है, जिससे आयन इस प्रकार बनते हैं—

$$Co(NH_3)_6Cl_3 = Co(NH_3)_6^{+++} + 3\,Cl^-$$

कोबल्टिक आयन का ऋणाणु विन्यास (२, ८, १४) है। अमोनिया के नाइट्रोजन में ऋणाणु का एक युग्म (:) बिना उपयोग के है—

$$\begin{matrix} & H \\ H: & \ddot{N}: \\ & H \end{matrix}$$

यदि कोबल्टिक आयन के साथ इस प्रकार के ६ अमोनिया अणु संयुक्त हो जायँ, तो षट्एमिनो कोबल्ट आयन, $Co(NH_3)_6^{+++}$, में कोबल्ट को १२ ऋणाणु अमोनियन से मिलेंगे, और केन्द्रीय कोबल्ट आयन के चारों ओर ऋणाणु विन्यास (२, ८, १४, १२) हो जायगा अर्थात् कुल ऋणाणुओं की संख्या ३६ हो जायगी जो निष्क्रिय गैस क्रुप्टन की है।

$$\left[\begin{array}{c} N_3H \searrow \quad \swarrow NH_3 \\ H_3N \rightarrow Co \leftarrow NH_3 \\ N_3H \nearrow \quad \nwarrow NH \end{array} \right]^{+++}$$

इसी प्रकार $K_4\,Fe\,(CN)_6$, और $K_3\,Fe\,(CN)_6$ की संकीर्ण आयनों की रचना प्रदर्शित की जा सकती है।

$$4\,KCN + Fe\,(CN)_2 = K_4\,Fe\,(CN)_6$$

$$3\,KCN + Fe\,(CN)_3 = K_3\,Fe\,(CN)_6$$

$$\left\{ \begin{array}{c} NC \searrow \quad \swarrow CN \\ NC \longrightarrow Fe \longleftarrow CN \\ NC \nearrow \quad \nwarrow CN \end{array} \right\}^{----}$$

फेरोसायनाइड आयन

प्रश्न

१. संयोज्यता के ऋणाणु सिद्धान्त का विवरण लिखो। (दिल्ली बी० एस-सी० (१६३२, १६४१; पंजाब १६२३)

२. संयोज्यता के आधुनिक सिद्धान्तों का वर्णन दो। (प्रयाग, १६३१; पंजाब १६४१)

३. सहसंयोज्यता और वैद्युत् संयोज्यता से तुम क्या समझते हो ? ऐसे यौगिकों के उदाहरण दो, जिनमें इस प्रकार की संयोज्यताओं का उपयोग हुआ हो। (प्रयाग, एम० एस-सी० १६४१)

४. सवर्ग सहसंयोज्यता पर सूक्ष्म टिप्पणी लिखो। सवर्गायन संख्या किसे कहते हैं ?

५. सलफ्यूरिक ऐसिड, फेरोसायनाइड आयन, अमोनियम आयन और फ्लो-सिलिसिक आयन, $Si\,F_6$ का चित्रण करो।

अध्याय ५

संयोज्यता और रासायनिक बन्ध (उत्तरार्ध)

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में तत्त्वों का वर्गीकरण उनकी संयोज्यता पर भी अच्छा प्रकाश डालता है। हाइड्रोजन, लीथियम, सोडियम आदि प्रथम समूह के तत्त्वों की संयोज्यता +१ है। बेरीलियम, मेगनीशियम आदि द्वितीय समूह के तत्त्वों की संयोज्यता +२ है; इसी प्रकार बोरन, ऐल्यूमीनियम आदि की +३; कार्बन, सिलीकन आदि की +४, नाइट्रोजन की +३, +५; ऑक्सीजन और गन्धक की—२ और ६; क्लोरीन, ब्रोमीन की +७ और—१ है, और शून्य समूह के तत्त्वों की शून्य (0) है।

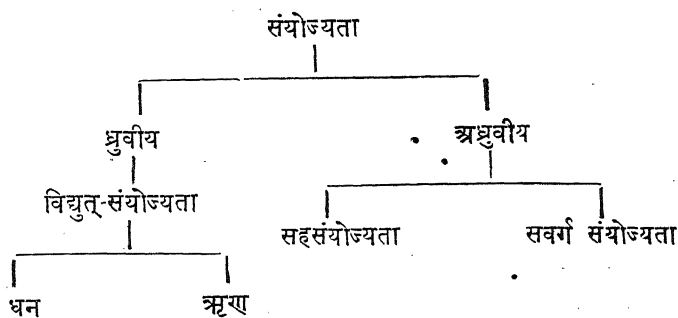
सोडियम की संयोज्यता १ और ऐल्यूमीनियम की ३ है, इससे यह नहीं समझना चाहिए कि सोडियम की अपेक्षा ऐल्यूमीनियम तीन गुनी शक्ति से दूसरे तत्त्व को अपने साथ बाँधता है। इसका केवल अभिप्राय यह है कि क्लोरीन के परमाणुओं के ग्रहण करने में इसकी क्षमता तिगुनी है, अर्थात् सोडियम तत्त्व के एक परमाणु के साथ क्लोरीन का केवल एक परमाणु जुड़ता है, पर ऐल्यूमीनियम के परमाणु के साथ क्लोरीन के तीन परमाणु जुड़कर ऐल्यूमीनियम क्लोराइड बनेगा।

जब किसी तत्त्व की संयोज्यता १ होगी, उसे हम एक-संयोज्य (monovalent या univalent) कहेंगे। जब संयोज्यता २ होगी, हम उस तत्त्व को द्विसंयोज्य (di—या bivalent) कहेंगे। इसी प्रकार से संयोज्यता ३ होने पर त्रिसंयोज्य (tri—या tervalent), संयोज्यता ४ होने पर चतुःसंयोज्य (quadri—या tetravalent), और संयोज्यता ५ होने पर पंचसंयोज्य (quinque— या pentavalent), ६ होने पर षट्संयोज्य (hexavalent), ७ होने पर सप्तसंयोज्य (heptavalent) और आठ होने पर अष्टसंयोज्य (octavalent) कहेंगे।

संयोज्यता की दृष्टि से कुछ तत्त्व कई प्रकार के यौगिक बनाते हैं, जैसे ताम्र की संयोज्यता १ होने पर क्यूप्रस क्लोराइड, Cu Cl, बनेगा, और संयोज्यता २ होने पर इसी ताम्र से क्यूप्रिक क्लोराइड, $Cu\,Cl_2$ बनेगा। दोनों

क्लोराइडों के गुण सर्वथा भिन्न हैं। इसी प्रकार फेरस क्लोराइड में लोह तत्त्व की संयोज्यता २ है और फेरिक में ३। मैंगनीज की संयोज्यतायें २, ३, ४, ५, आदि अनेक होती हैं, जिनके आधार पर इनके कई ऑक्साइड जैसे MnO, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_2O_5 आदि संभव हैं।

कई परमाणु या कई परमाणु-समूह, आपस में क्यों संयुक्त होते हैं? बहुत दिनों से लोगों का यह विचार रहा है कि इन परमाणुओं पर विद्युत् आवेश होता है। बर्ज़ीलियस ने तो समस्त रासायनिक प्रतिक्रियाओं की व्याख्या विद्युत् धनात्मकता और ऋणात्मकता के आधार पर कर डाली थी। फैरेडे के विद्युत् विच्छेदन के नियमों ने यह स्पष्ट कर दिया कि तत्त्व की संयोज्यता में, और विद्युत् विच्छेदन से इस तत्व के पृथक् होने में कितनी बिजली लगती है, इस बात में कोई सम्बन्ध अवश्य है। फैरेडे के विद्युत् विच्छेदन का नियम यह है कि यदि दो भिन्न लवणों (जैसे सिलवर नाइट्रेट और ताम्र सलफेट) के विलयनों में बिजली की एक सी मात्रा प्रवाहित की जाय तो विद्युत् विच्छेदन द्वारा चाँदी और ताँबा ये धातुयें अपने अपने विद्युत् रासायनिक तुल्यांक के अनुपात में प्रक्षिप्त होंगी। तत्त्व का विद्युत् रासायनिक तुल्यांक उसके परमाणुभार को संयोज्यता से भाग देने पर निकलता है।

परमाणुओं के ऋणाणु-विन्यास ने संयोज्यता के प्रश्न को समझने में सहायता दी। सन् १९१६ में लेविस (Lewis) और कौसेल (Kossel) ने स्वतन्त्रतः संयोज्यता का सिद्धान्त निश्चित रूप से प्रस्तुत किया। इनके विचारानुसार संयोज्यतायें निम्न प्रकार वर्गीकृत की जा सकती हैं—

विद्युत् संयोज्यता (Electrovalency)—कौसेल के विचारानुसार,

युग प्रवर्तक महान् वैज्ञानिक

डा० सर जगदीशचन्द्र बसु

[१८५८—१९३८]

आधुनिक समय में जिन कतिपय प्रतिभाशाली भारतीय महा पुरुषों ने विश्व मानव ज्ञान के भण्डार को अपनी प्रतिभा एवं मनीषा से समृद्धि शाली बनाया है विज्ञानाचार्य जगदीशचन्द्र बसु उन्हीं में से एक थे। जिन महापुरुष ने अपनी अलौकिक प्रतिभा से प्रकृति के रहस्यों का उद्घाटन कर, नये नये वैज्ञानिक अविष्कारों द्वारा संसार को आश्चर्य चकित कर दिया है, जिन्होंने संसार में नवीन प्रकाश की ज्योति फैलाई है, नये ज्ञान को जन्म दिया है और जिनके कार्यों से प्रेरणा पाकर विज्ञान संसार में एक सर्वथा नवीन युग का प्रादुर्भाव हुआ है सर जगदीश उन्हीं थोड़े से महापुरुषों में थे। बसु महोदय उन इने गिने भारतीयों में से थे जिन्होंने अपने कार्यों से सभ्य संसार की दृष्टि में भारत का मस्तक उन्नत किया है। वास्तव में अपनी वैज्ञानिक सफलताओं से अर्न्तराष्ट्रीय ख्याति प्राप्त करने वाले वह प्रथम भारतीय थे। महात्मा गान्धी की ख्याति राजनीति जगत् में और कवीन्द्र रवीन्द्र की ख्याति साहित्य जगत् में यद्यपि सर जगदीश की ख्याति से बहुत अधिक बढ़ गई है तथापि अपने लिए अर्न्तराष्ट्रीय ख्याति प्राप्त करने तथा अपने अद्भुत वैज्ञानिक सिद्धान्तों और अन्वेषणों द्वारा अपनी मातृभूमि का मस्तक उन्नत करने का गौरव सब से पहिले विज्ञानाचार्य बसु ही को

आयनों का ऋणाणु उपक्रम

ऋणाणु-गठन	समूह		ऋणाणु उपक्रम	समूह			
	६ ख	७ ख		१ क	२ क	३ क	४ क
निश्चेष्ट गैस [बाह्यतमपरिधि पर ८ऋणाणु]							
He		H^-	२	Li^{1+}	Be^{2+}		
Ne	O^{--}	F^-	२,८	Na^{1+}	Mg^{2+}	Al^+	
A	S^{--}	Cl^-	२,८,८	K^{1+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
Kr	Se^{--}	Br^-	२,८,१८,८	Rb^{1+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}
Xe	Ta^{--}	I^-	२,८,१८,१८,८	Cs^{1+}	Ba^{2+}	La^{3+}	
Rn	Po^{--}	85^-	२,८,१८,३२,१८,८	87^{1+}	Ra^{2+}	Ac^{3+}	Th^{4+}

धनात्मक आयनें जो प्रथम चार समूहों में पायी जाती हैं उनकी गठन ऊपर की तालिका से स्पष्ट है। कुछ आयनें ऐसी हैं जिनकी बाह्यतम परिधि पर १८ ऋणाणु हैं, और कुछ ऐसी भी हैं जिनकी बाहरी परिधियों पर (१८,२) ऋणाणु हैं। ये आयनें परिवर्त्तन-श्रेणियों के तत्वों की हैं। नीचे की तालिका से यह बात स्पष्ट हो जायगी।

ऋणाणु गठन	ऋणाणु उपक्रम	समूह			
		१ ख	२ ख	३ ख	४ ख
[बाहरी परिधि पर १८ ऋणाणु					
Ni° या Cu^+	२,८,१८	Cu^+	Zn^{2+}	Ga	
Pd° या Ag^+	२,८,१८,१८	Ag^+	Cd^+	In^{3+}	Si^{4+}
Pt° या Au^+	२,८,१८,३२,१८	Au^+	Hg^+	Tl^{3+}	Pb^{4+}
[बाहरी परिधियों पर १८+२ ऋणाणु					
Zr°	२,८,१८,२			Ga^{3+}	Ge^{4+}
Cd°	२,८,१८,१८,२			In^{3+}	Sn^{4+}
Hg°	२,८,१८,३२,१८,२			Tl^{3+}	Pb^{4+}

सहसंयोज्यता (Covalency)—ऐसे अध्रुवीय यौगिक जो जल में घुल कर आयन नहीं देते, और जिनके विलयन विद्युत् संचालन नहीं करते, सहसंयोज्यताओं द्वारा बनते हैं। यौगिक बनने पर एक परमाणु अपने १ ऋणाणु का उपयोग करता है, और दूसरा परमाणु अपने १ ऋणाणु का। दोनों के एक एक ऋणाणु से मिलकर दो ऋणाणुओं का एक बन्ध बन जाता है जिसे सहयोज्य बन्ध (covalent bond) कहते हैं।

इन सहयोज्य बन्धों के उपयोग से कार्बन हाइड्रोजन से संयुक्त होकर मेथेन, CH_4, देता है और क्लोरीन से संयुक्त होकर कार्बन चतुर्क्लोराइड, $C\,Cl_4$, देता है—

$$\times\overset{\times}{\underset{\times}{C}}\times \quad \dot{\times}\; 4\cdot H \;=\; \begin{array}{c} H \\ \cdot\times \\ H\times C\times H \\ \cdot\times \\ H \end{array}$$

$$\times\overset{\times}{\underset{\times}{C}}\times \;+4\left[\;\cdot\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\;\right] \;=\; \begin{array}{c} \times\times \\ \times Cl \times \\ \times\times\;\times\times\;\times\times \\ \times Cl \times C \times Cl \times \\ \times\times\;\times\times\;\times\times \\ \times Cl \times \\ \times\times \end{array}$$

इसी प्रकार नाइट्रोजन से NH_3 और NCl_3, एवं ऑक्सीजन से H_2O और Cl_2O और फ्लोरीन से HF और $Cl\,F$ यौगिक बनते हैं।

सहयोज्य बन्ध के कारण ही हाइड्रोजन का एक परमाणु दूसरे हाइड्रोजन परमाणु से संयुक्त होकर हाइड्रोजन का अणु (H_2) देता है—

$$H \;+\; H \;=\; H{:}H \text{ या } H_2$$

और इसी प्रकार दो क्लोरीन परमाणुओं से एक क्लोरीन अणु बनता है—

$$:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}. \;+\; .\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \;=\; :\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \text{ या } Cl_2$$

ऑक्सीजन के अणु में प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु के बीच में चार ऋणाणुओं से मिलकर द्विसंयोज्य बन्ध बना है—

$$:\ddot{O}: \;+\; :\ddot{O}: \;=\; :\ddot{O}{::}\ddot{O}:$$

वैज्ञानिक प्रवृत्ति को और भी अधिक प्रेरणा मिली। इसी प्रेरणा के बल पर मैं अपने आविष्कार करने में सफल हुआ। भारतीय कारीगरों के विश्वकर्मा की पूजा के ढंग और विश्वकर्मा की मूर्ति को देखकर मेरे हृदय पर और भी अधिक प्रभाव पड़ा।" अस्तु बाल्यकाल ही से जगदीशचन्द्र की प्रवृत्ति विज्ञान और आविष्कार की ओर हो गई। उनके पिता ने अपने होनहार पुत्र की इस प्रवृत्ति को और भी अधिक पुष्ट बनाया।

बालक जगदीश का लालन पालन बड़ी सावधानी और योग्यतापूर्वक किया गया। उसके संस्कारों को श्रेष्ठ बनाने का पूरा पूरा ध्यान रक्खा गया। सदैव इस बात का प्रयत्न किया गया कि उसका भविष्य जीवन उज्ज्वल और यशस्वी हो। उस समय आधुनिक शिक्षा पद्धति अपने शैशव काल ही में थी। सर्व साधारण यह भली भाँति निश्चय न कर पाये थे कि बच्चों के लिये नवीन पाश्चात्य शिक्षा हितकर होगी अथवा पुराने ढंग की पाठशालाओं में दी जाने वाली शिक्षा। उस समय बाबू भगवानचन्द्र फरीदपूर ज़िले में सब डिवीज़नल आफ़िसर थे। उच्च सरकारी पद पर होते हुए भी उन्होंने बालक जगदीश को अंग्रेज़ी स्कूल में न भेजकर देहाती पाठशाला ही में भेजना उचित समझा। इस शिक्षा का बालक जगदीश पर जो कुछ प्रभाव पड़ा उस सम्बन्ध में उन्होंने स्वयं लिखा है:—× × × "मैं ग्रामीण पाठशाला ही में भेजा गया। यहाँ मुझे किसान और मछुओं के बच्चों के साथ पढ़ने और रहने का अवसर प्राप्त हुआ। यह लड़के मुझे जङ्गलों में घूमने, हिंसक पशुओं, नदियों के अगाध जल और कीचड़ में धँसे रहने वाले

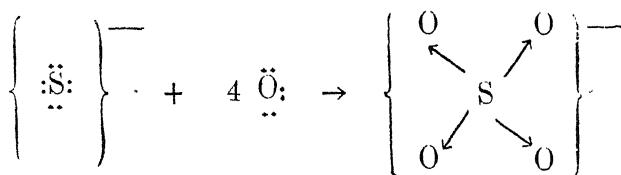
इस क्रिया में नाइट्रोजन दाता (donor) है, और हाइड्रोजन गृहीता (acceptor) है। दान की दिशा को तीर के चिह्न (→) से भी सूचित कर सकते हैं—

$$\left\{\begin{array}{c} H \\ | \\ H—N\rightarrow H \\ | \\ H \end{array}\right\}^{+}$$

सवर्ग संयोज्यता को शर चिह्न (→) से संयुक्त करके सलफेट आयन (SO_4^{--}) को निम्न प्रकार चित्रित करेंगे।

$$\left\{\begin{array}{ccc} O & & O \\ & \nwarrow \quad \nearrow & \\ & S & \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ O & & O \end{array}\right\}^{--}$$

इसमें गन्धक का परमाणु दाता और ऑक्सीजन के परमाणु गृहीता थे। गन्धक की बाहरी परिधि में ६ ऋणाणु हैं। सोडियम सलफेट के समान यौगिक बनने पर इसे दो ऋणाणु सोडियम के आयन बनने पर मिले। इस प्रकार गन्धक की बाहरी परिधि पर कुल ८ ऋणाणुओं से बने ४ युग्म हो गए—

$$\left\{ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}: \right\}^{--} + 4\ \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \rightarrow \left\{\begin{array}{ccc} O & & O \\ & \nwarrow \quad \nearrow & \\ & S & \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ O & & O \end{array}\right\}^{--}$$

ऑक्सीजन की बाहरी परिधि पर ६ ऋणाणु हैं, जिनसे ३ युग्म बनते हैं। गन्धक के ४ युग्म ४ ऑक्सीजन परमाणु के बीच में बँट कर इस प्रकार सलफेट आयन बन जाती है।

सवर्ग संयोज्य संख्या (Coordination Number)—रसायन में हमें अनेक प्रकार के संकीर्ण यौगिक (complex compounds) मिलते हैं। इनकी गठन को समझने के लिए सवर्ग संयोज्य संख्याओं की कल्पना की गयी है। तत्त्वों की अधिकतम सवर्ग संयोज्य संख्यायें निम्न प्रकार हैं।

सभ्यता और आदर्शों का पाठ पढ़ूँ। इसका परिणाम भी मनोवाञ्छित ही हुआ। मेरे हृदय में सब लोगों के प्रति ऐक्य भाव का प्रादुर्भाव हुआ।'

पाठशाला की प्रारम्भिक शिक्षा समाप्त करने के पश्चात् उच्च शिक्षा प्राप्त कराने के लिए उन्हें कलकत्ते के सेण्ट ज़ेवियर स्कूल में दाखिल कराया गया। स्कूल-शिक्षा समाप्त करने के बाद उन्होंने बी० ए० की परीक्षा भी इसी कालेज से पास की। इस कालेज में जगदीशचन्द्र को सुप्रसिद्ध शिक्षाविद् और वैज्ञानिक फादर लेफान्ट के सम्पर्क में रहने का सुअवसर प्राप्त हुआ। फादर लेफान्ट ने भारत में विज्ञान के प्रचार और प्रसार में डा० महेन्द्रलाल सरकार की भी यथेष्ट सहायता की थी। फादर लेफान्ट के सम्पर्क में आने से बसु महोदय को भौतिक विज्ञान में विशेष अभिरुचि हो गई। अपने गुरु ही के सदृश्य आप भी भौतिक विज्ञान के रोचक और आकर्षक प्रयोगों का प्रदर्शन करने में विशेष पटु हो गये और आगे चलकर अपने इसी गुण से अपने महत्त्वपूर्ण भाषणों के दौरान में प्रायोगिक प्रदर्शनों द्वारा अपने श्रोताओं को मंत्र मुग्ध कर देते थे।

इंगलैंड में अध्ययन

अस्तु। बी० ए० पास करने के बाद आपने इंगलैंड जाकर अध्ययन करने की इच्छा प्रकट की। उन दिनों के अन्य उच्च शिक्षा प्राप्त करने वाले नवयुवकों ही की भाँति आप भी विलायत जाकर सिविल सर्विस की परीक्षा में बैठने के उत्सुक थे। परन्तु आपके पिता ने स्वयं सुयोग्य शासक होते हुए भी युवक जगदीश के लिए शासन क्षेत्र उपयुक्त न

समझा। वह अपने पुत्र की स्वाभाविक प्रवृत्ति को भली भाँति जानते थे। उन्हें यह समझने देर न लगी कि युवक जगदीश अधिकार लालसा के ऊपरी भुलावे ही में पड़कर ऐसा करने की इच्छा प्रकट कर रहा है। उन्होंने अपने पुत्र से कहा कि तुम्हारा जन्म अपने आप पर शासन करने के लिए हुआ है दूसरों पर शासन करने के लिए नहीं। तुम शासक होने के लिए नहीं वरन् विद्वान् होने के लिए अधिक उपयुक्त हो।

अन्त में बहुत ज़िद करने पर इन्हें इंगलैंड तो भेज दिया गया, लेकिन सिविल सर्विस परीक्षा के लिए नहीं वरन् विज्ञान के अध्ययन के लिए। कहा जाता है कि शिक्षा प्राप्त करने के लिए इन्हें इंगलैंड भेजने को रुपये का प्रबन्ध करने के लिए इनकी माता ने अपने समस्त बहुमूल्य आभूषण बेच डाले थे। इनके पिता अपना अधिकांश धन देशी उद्योग धन्धों को प्रोत्साहन देने और औद्योगिक स्कूलों की स्थापना और संचालन के प्रयत्नों में पहले ही गवाँ चुके थे।

इंगलैंड पहुंचकर बसु महोदय ने औषधि विज्ञान (मेडीसिन) का अध्ययन करने का निश्चय किया। लन्दन मेडिकल कालेज में अपना नाम लिखवा लिया। वहाँ भौतिक और रसायन विज्ञान तो आप के पूर्व पठित ही थे, हाँ शरीर विज्ञान में अवश्य ही आपको कुछ अधिक परिश्रम करना पड़ता था। चीर फाड़ के कमरे की दुर्गन्ध से आपका जी बहुत घबराता था और कभी कभी तो वहाँ काम करना भी कठिन हो जाता था। इधर इंगलेंड जाने के पूर्व आसाम में कुछ समय रहने पर मलेरिया बुखार ने भी आपको अपना शिकार बना लिया था। इंगलैंड

पहुँचकर भी आपका मलेरिया से पिंड न छूटा और मेडिकल कालेज में अध्ययन करते समय आप जल्दी जल्दी बीमार पड़ने लगे। इस बीमारी से आपकी पढ़ाई में बहुत बाधा पड़ी और अन्त में मजबूर होकर डाक्टरी की पढ़ाई को तिलाञ्जलि देनी पड़ी।

मेडीकल कालेज से अलग होकर आपने विशुद्ध विज्ञान के अध्ययन का निश्चय किया और केम्ब्रिज विश्वविद्यालय में नाम लिखाया। यद्यपि आप भारत में बी० ए० की परीक्षा पास करके गये थे परन्तु वहाँ उसे विशेष महत्व न दिया गया और आपको अध्ययन करने के बाद फिर से बी० ए० की परीक्षा में सम्मिलित होना पड़ा। १८८४ ई० में आपने रसायन और वनस्पति विज्ञान में यह परीक्षा सम्मानपूर्वक पास की। परीक्षा में अच्छा स्थान प्राप्त करने के उपलक्ष में आपको प्रकृति विज्ञान का विशेष अध्ययन करने के लिए एक छात्रवृत्ति भी प्रदान की गई। अगले वर्ष आपने लन्दन विश्वविद्यालय से बी० एस-सी० की परीक्षा पास की। लन्दन और केम्ब्रिज में आपको लार्ड रेले, लिवींग, माइकेल फोस्टर, फ्रांसिस डार्विन, डेवार और वाइन्स सरीखे विज्ञान के प्रकाण्ड-पण्डित विज्ञान पढ़ाने के लिए मिले। यह सभी प्रोफेसर आपकी प्रतिभा पर मुग्ध रहते थे और इंगलैंड से भारत लौट आने पर भी आपको न भूल सके। आगे चलकर जब बसु महोदय अपने नवीन अन्वेषणों को लेकर फिर इंगलैंड गये तो इन सभी ने आपकी विशेष सहायता की।

वास्तव में बसु महोदय ने इंगलैंड में रहकर केवल परीक्षा पास करना ही अपना उद्देश्य नहीं बनाया। आपने उस समय के प्रसिद्ध

वैज्ञानिकों के अधिक से अधिक सम्पर्क में आने की चेष्टा की और उनके साथ रहकर उनकी कार्य प्रणाली का भी सूक्ष्म निरीक्षण किया। इससे आपकी वैज्ञानिक अनुशीलन की स्वाभाविक प्रवृत्ति और भी बलवती होगई। इंगलैंड के प्रसिद्ध वैज्ञानिक लार्ड रैले की अध्यक्षता में काम करके आपने बहुत कुछ सीखा। वास्तव में उस समय किसी ने यह सोचा भी न था कि यही विद्यार्थी जगदीश, आगे चलकर जीव रहस्य का उद्घाटन करके नवीन ज्ञान के प्रकाश से संसार को चकित कर देगा।

प्रेसीडेंसी कालिज में प्रोफेसर

इंगलैंड से अपनी शिक्षा समाप्त करके जब आप १८८५ ई० में स्वदेश लौटे। उस समय आपकी आयु २५ वर्ष की थी। विलायत से विदा होते समय वहाँ के एक प्रसिद्ध प्रोफेसर मि० फासेट ने आप को भारत के तत्कालीन वाइसराय लार्ड रिपन के नाम एक परिचयपत्र भी दे दिया था। अतएव भारत आने पर कुछ ही दिनों के बाद १८८५ ई० में आप प्रेसिडेंसी कालेज में भौतिक विज्ञान के प्रोफेसर नियुक्त कर दिये गये।

सत्याग्रह

उन दिनों शिक्षा संस्थाओं में भी काले और गोरे की भेदनीति बर्ती जाती थी। आप भी इस भेदनीति के शिकार हुए। परन्तु आपने अत्यन्त दृढ़ता और निर्भीकता के साथ इस भेदनीति का एक सच्चे सत्याग्रही की भाँति विरोध किया और अन्त में नाना प्रकार के कष्ट

झेलने के बाद विजयी हुए। जिस समय बसु महोदय प्रोफेसर नियुक्त हुए थे, शिक्षा विभाग ने नियम बना रक्खा था कि बड़े से बड़े भारतीय को केवल काले भारतीय होने के नाते, अंग्रेज़ प्रोफेसर के वेतन का दो तिहाई भाग दिया जाय। जगदीशचन्द्र की नियुक्ति स्थायी न होने के कारण उन्हें इस दो तिहाई का भी आधा ही भाग देना निश्चित किया गया। इसमें युवक जगदीश के आत्मसम्मान और स्वदेशाभिमान को बड़ा धक्का लगा। इस अनुचित और असमान बर्ताव के प्रति विरोध प्रकट करने के लिए आपने निश्चय किया कि जब तक पूरा पूरा वेतन न मिलेगा आप वेतन का एक भी पैसा ग्रहण न करेंगे। लगातार तीन वर्ष आप वेतन की चेक शिक्षाविभाग को लौटाते रहे। तीन वर्ष के उपरान्त शिक्षा विभाग के डाइरेक्टर और कालेज के प्रिंसिपल को आपकी योग्यता और प्रतिभा का कायल होकर आपको स्थायी पद पर नियुक्त करना पड़ा और पिछले तीन वर्षों का भी पूरा पूरा वेतन देना पड़ा।

इसी बीच में १८८७ ई० में आपने श्री दुर्गामोहन दास की द्वितीय पुत्री से विवाह भी कर लिया था। सुशील और सुयोग्य नवविवाहिता पत्नी ने आपके 'सत्याग्रह' के दिनों में बड़ी सहायता की। उन दिनों नवदम्पति को जिन मुसीबतों का सामना करना पड़ा उन्हें भुक्त भोगी ही समझ सकते हैं। आर्थिक कठिनाइयों के कारण श्री बसु ने कलकत्ते में मकान न लेकर, नदी के उस पार चन्द्रनगर में एक सस्ता सा मकान किराये पर लिया। वहाँ से वह स्वयं एक छोटी सी नाव ले कर नदी पार कर कलकत्ते आते थे और नाव को उनकी पत्नी श्रीमती अबला

बसु बारास से ले जाया करती थीं। दो तीन वर्ष तक यही क्रम रहा। इसके बाद १८९० के शुरू में आपने अपने एक सम्बन्धी डा० एम०-एम० बसु के साथ मछुवा बाज़ार में रहने का प्रबन्ध कर लिया।

आर्थिक कठिनाइयों के साथ ही साथ उन्हीं दिनों आप को अपने कालिज में प्रयोगशाला सम्बन्धी कठिनाइयों का भी सामना करना पड़ा। कालिज में एक अच्छी प्रयोगशाला के अभाव में आपको अपनी निज की प्रयोगशाला का बंदोबस्त करना पड़ा। शुरू में कालिज अधिकारियों ने आपकी प्रयोगशाला सम्बन्धी सर्वथा उचित मांग पर भी कोई ध्यान न दिया। परन्तु इन कठिनाइयों ने आपकी वैज्ञानिक अनुसन्धान की प्रवृत्ति को और भी अधिक प्रोत्साहन दिया। आर्थिक कठिनाइयों की परवाह न करते हुए, अपनी ज़रूरत लायक स्वयं अपने घर पर एक प्रयोगशाला तैयार की और उसी में अनुसन्धान कार्य का सूत्रपात किया। बाद में कालिज अधिकारियों ने भी एक साधारण सी प्रयोगशाला का बंदोबस्त किया। और इस काम में शिक्षा विभाग को लगभग दस वर्ष लग गये!

इन दिनों आपने फोटोग्राफी और साउन्ड रेकार्डिंग * (संगीत एवं बोल-चाल के रेकार्ड तैयार करने में) विशेष अभिरुचि ली। अपने मछुवा बाज़ार के निवास-स्थान में, सामने के सहन में, घास के मैदान पर फोटो खींचने के लिए एक स्टूडिओ तैयार किया। छुट्टियों में फोटो खींचने के लिए आप आस-पास के देहातों और अन्य ऐतिहासिक स्थानों की यात्रायें करते। इसी बीच में प्रेसीडेंसी कालिज में एडिसन

* Sound Recording

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$
$$10FeSO_4 + 5H_2SO_4 + 5O = 5Fe_2(SO_4)_3 + 5H_2O$$
$$2K^+ + 2MnO_4^- + 16H^+ + 18SO_4^{--} + 10Fe^{++} = 2K^+ + 18SO_4^{--} + 8H_2O + 2Mn^{++} + 10Fe^{+++}$$

दोनों ओर से समान आयनों को निकाल देने पर और २ से भाग देने पर—

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{++} = Mn^{++} + 4H_2O + 5Fe^{+++}$$

(च) शिथिल या क्षारीय विलयन में पोटैसियम परमैंगनेट से मैंगनीज़ द्विऑक्साइड बनता है। इस प्रतिक्रिया में पोटैसियम परमैंगनेट त्रिसंयोज्य उपचायक है।

ऐसा समझा जा सकता है कि मैंगनीज़ की (+७) संयोज्यता अपचित होकर (+४) हो गयी है। इस प्रकार यह त्रिसंयोज्य उपचायक है। क्षार की विद्यमानता में परमैंगनेट से पहले मैंगनेट (K_2MnO_4) बनता है—

$$2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + O$$
$$2K_2MnO_4 + 3H_2O = 2MnO_2 + 4KOH + 2O$$
$$2KMnO_4 + 2KOH + 2K_2MnO_4 + 3H_2O = 2K_2MnO_4 + 2MnO_2 + H_2O + 4KOH + 3O$$

दोनों ओर से K_2MnO_4, KOH और H_2O निकाल देने से—

$$2KMnO_4 + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + 3O$$

समीकरण में से समान आयन निकाल देने से—

$$2MnO_4^- + H_2O = MnO_2 + 2OH^- + 3O$$

उदाहरणतः क्षारीय विलयन में पोटैसियम परमैंगनेट से एथिल एलकोहल के उपचयन से ऐसीटिक ऐसिड मिलेगा—

$$CH_3CH_2OH + 2O = CH_3COOH + H_2O$$

(छ) पोटैसियम द्विक्रोमेट, $K_2Cr_2O_7$, षड्संयोज्व उपचायक है, जैसा कि निम्न समीकरण से स्पष्ट होगा—

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6\text{ ऋ} = 2Cr^{+++} + 7H_2O$$
$$6Fe^{++} = 6Fe^{+++} + 6\text{ ऋ}$$
$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6Fe^{++} = 2Cr^{+++} + 6Fe^{+++} + 7H_2O$$

इस प्रतिक्रिया के आधार पर विलयन में फेरस सलफेट का पोटैसियम द्विक्रोमेट से इस प्रकार उपचयन होता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

$$\underline{6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 3O = 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O}$$

$$2K^+ + Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6Fe^{++} + 13SO_4^{--} = 2K^+ + 13SO_4^{--} + 2Cr^{+++} + 7H_2O + 6Fe^{+++}$$

दोनों ओर से समान आयन निकाल देने पर—

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^{++} + 6Fe^{++} = 2Cr^{+++} + 6Fe^{+++} + 7H_2O$$

आर्सीनियस ऑक्साइड, As_2O_3, द्वारा अपचयन—आर्सीनियस ऑक्साइड में आर्सेनिक की संयोज्यता धनात्मक ३ है। पानी में घोलने पर यह आर्सेनाइट आयन, AsO_3^{---} देता है। यह अपचायक रस है, और अपचयन प्रतिक्रियाओं में आर्सेनाइट आयन उपचित होकर आर्सीनेट, AsO_4^{---} आयन बन जाता है, जिसमें आर्सेनिक की संयोज्यता धनात्मक ५ है। अतः प्रति आर्सेनिक परमाणु की संयोज्यता + २ बढ़ जाती है। आर्सीनियस ऑक्साइड में दो आर्सेनिक परमाणु हैं। अतः इस ऑक्साइड के प्रत्येक अणु की धनात्मक संयोज्यता ४ बढ़ जाती है। अतः यह ऑक्साइड चतुःसंयोज्य अपचायक है—

$$AsO_3^{---} + 2OH^- \rightarrow AsO_4^{---} + H_2O + 2\ \text{ऋ}$$

अथवा—

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

$$2H_3AsO_3 + 2O = H_3AsO_4$$

या $AsO_3^{---} + O = AsO_4^{---}$

स्पष्ट है कि

$$2K_2Cr_2O_7 \equiv 3As_2O_3 \equiv 6O \equiv 12H$$

क्योंकि द्विक्रोमेट के २ अणु में से ६ ऑक्सीजन परमाणु उपचयन के लिए मिलेंगे, और ये ६ ऑक्सीजन परमाणु ३ अणु As_2O_3 का उपचयन करेंगे—

$$3As_2O_3 + 6O = 3As_2O_5$$

हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा अपचयन—हाइड्रोजन सलफाइड में गन्धक की संयोज्यता ऋणात्मक २ है (S^{--})—

$$H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{--}$$

यह सलफाइड जब अपचयन करता है, तो गन्धक अवक्षिप्त हो जाता है, जिस पर कोई आवेश नहीं है—

$$S^{--} \rightarrow S + 2 \text{ ऋ}$$

अतः इस अवक्षेप में गन्धक की संयोज्यता शून्य है। अतः अपचयन की प्रतिक्रिया में २ का अन्तर हुआ। अतः हाइड्रोजन सलफाइड द्विसंयोज्य अपचायक है।

अब द्विक्रोमेट से यदि इसकी प्रतिक्रिया हो तो निम्न सम्बन्ध रहेगा—

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6 \text{ ऋ} = 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

$$3S^{--} = 3S + 6 \text{ ऋ}$$

अतः

$$Cr_2O_7^{--} + 3S^{--} + 14H^+ = 3Cr^{+++} + 7H_2O + 3S$$

अर्थात् द्विक्रोमेट का एक अणु ३ हाइड्रोजन सलफाइड के अणुओं का उपचयन करेगा—

$$K_2Cr_2O_7 \equiv 3H_2S \equiv 3O \equiv 12H$$

प्रश्न

१ उपचयन और अपचयन किसे कहते हैं ? दोनों के उदाहरण दो।

२ कुछ उपचायक और अपचायक रसों के नाम बताओ और वे किस प्रकार उपचयन और अपचयन करते हैं यह स्पष्ट करो।

३ क्या ये वाक्य ठीक हैं—उपचयन में धनात्मक संयोज्यता बढ़ती और ऋणात्मक संयोज्यता घटती है; अपचयन में इसका उलटा होता है ?

४ ऋणाणु सिद्धान्त के आधार पर उपचयन और अपचयन की व्याख्या करो।

५ ऋणाणु विधि के आधार पर निम्न समीकरणों की पूर्ति करो—

(क) KNO_3 (गरम करने पर) $+ C \rightarrow KNO_2 + CO_2$

(ख) $H_3AsO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + HCl$

(ग) $FeBr_3 + H_2S \rightarrow FeBr_2 + HBr + S$

(घ) $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$

(ङ) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2S + H_2O$

६. आयनिक पद्धति पर निम्न प्रतिक्रियाओं की पूर्ति करो—

(क) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow KCl + CrCl_3 + H_2O + Cl_2$

(ख) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

(ग) $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$

(घ) $H_2S + I_2 \rightarrow ?$

(ङ) $HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow ?$

अध्याय ७

धातु और धातुकर्म

[Metals and Metallurgy]

धातुओं का हमारा ज्ञान बहुत पुराना है। यजुर्वेद के एक मंत्र (१८।१३) में हिरण्य (सोना), अयस् (काँसा), श्यांम (ताँबा), लोह (लोहा), सीस (सीसा), त्रपु (रांगा या टीन), इन धातुओं का उल्लेख आया है[1]। छान्दोग्य उपनिषद् में भी सुवर्ण, रजत, त्रपु, सीस और लोह का वर्णन है[2]। कौटलीय अर्थ शास्त्र में रूप्य (चाँदी), ताम्र या शुल्व (ताँबा), सीस, त्रपु, एवं वैकृन्तक (इस्पाती लोहा), आरकूट, वृत्त, कंस और ताल लोहों का और सुवर्ण (सोने) का विशेष वर्णन है। धातुओं को खान में से निकालने की विधियाँ भी दी हैं। ईसाइयों के पुराने टेस्टामेंट में छः धातुओं–सोना, चाँदी, ताँबा, लोहा, त्रपु और सीसा--का उल्लेख आता है। संभवतः यूनानियों के समय से पारे को भी धातुओं की श्रेणी में सम्मिलित किया जाने लगा। १५ वीं शताब्दी में बेसिलियस वेलण्टाइन (Basilius Valentine) ने एण्टीमनी धातु का आविष्कार किया, और उसने यशद (ज़िंक) और बिसमथ का भी कुछ उल्लेख किया। १७३०-४० में स्वेडिश व्यक्ति ब्राण्ड (Swede Brand) ने आर्सेनिक और कोबल्ट की खोज की और दोनों को धातु की श्रेणी में रक्खा। लगभग इसी समय वार्ड (Ward) को प्लैटिनम का पता लगा। १७७४ में क्रोन्सटेट (Cronstedt) ने निकेल की और शीले (Scheele) ने मैंगनीज़ की खोज की। डि-एल्हूजर्ट (D'Elhujart) नाम के दो भाइयों ने १७८३ में टंग्स्टन तैयार किया; १७८२ में जेल्म (Hjelm) ने मॉलिबडीनम ऑक्साइड से मॉलिबडीनम धातु प्राप्त की। क्लेपरॉथ (Klaproth) ने

---

१ हिरण्यं च मे अयश्च मे श्यामं च मे लोहं च मे सीसं च मे त्रपु च मे यज्ञेन कल्पताम् (यजु० १८।१३)

२ लवणेन सुवर्णं संदध्यात्, सुवर्णेन रजतं, रजतेन त्रपु, त्रपुणा सीसं सीसेन लोहं, लोहेन दारु, दारु चर्म्मणा। (छान्दोग्य ४।१७।७)

१७८६ में भ्रम से यूरेनियम ऑक्साइड को ही यूरेनियम धातु समझा। सन् १८४१ में पेलिगॉट (Peligot) ने सबसे पहले शुद्ध यूरेनियम धातु प्राप्त की। म्यूलर वान राइशनबाख (Muller von Reichenbach) ने १७८२ में टाइटेनियम, १७६७ में बौकेलिन (Vauquelin) ने क्रोमियम ; हैचट (Hatchett) ने १८०१ में टाइटेनियम, और प्लैटिनम खनिजों से १८०३ में वुलेस्टन (Wollaston) ने पैलेडियम और रोडियम धातुएँ प्राप्त कीं।

सन् १८०७ में डेवी (Davy) ने सोडियम और पोटैसियम धातुओं को विद्युत् विच्छेदन की विधियों से तैयार किया। १८२८ में वूहर (Wohler) ने ऐल्यूमीनियम धातु की, और १८२३ में बुसी (Bussy) ने मेगनीशियम धातु की खोज की। १८१८ में स्ट्रोमेयर (Stromeyer) ने कैडमियम धातु को पृथक् किया।

सन् १८६१ में बुन्सन और करशाफ (Bunsen and Kirchhoff) ने वर्णानुक्रम-विश्लेषण (spectrum analysis) की नींव डाली और सीज़ियम और रूबीडियम नाम की दो धातुओं का पता लगाया। क्रूक्स ने १८६१ में थैलियम की, राइश (Reich) और रिक्टर (Richter) ने १८६३ में इण्डियम की, और लीकॉक डि बॉयबोड्राँ (Lecoq de Boisbaudran) ने १८७५ में गैलियम की इसी वर्णानुक्रम विश्लेषण की पद्धति से खोज की। रॉस्को (Roscoe) ने १८६७ में वैनेडियम धातु प्राप्त की।

कच्ची धातु या अयस्क (Ore)— सभी धातुएँ शुद्ध रूप में खानों में नहीं पायी जाती हैं। प्रकृति में ये बहुधा ऑक्सीजन, कार्बद, गन्धक, फॉस-फोरस, सिलिकन आदि तत्त्वों से संयुक्त मिलती हैं। धातुओं के इन यौगिकों या मिश्रणों को जिनका उपयोग शुद्ध धातु बनाने में किया जाता है, कच्ची धातु या **अयस्क** (ore) कहते हैं। संस्कृत में अयस् शब्द धातु-मात्र के लिये प्रयुक्त होता है, और जिन पदार्थों से धातुएँ निकाली जा सकें उन्हें अयस्क कहते हैं।

ये अयस्क चार विभागों में विभाजित किए जा सकते हैं—

(१) वे अयस्क जिनमें मूल्यवान धातुएँ शुद्ध तत्त्वरूप में थोड़ी बहुत मात्रा में विद्यमान रहती हैं। जैसे सोने की स्वर्णभर अवसाद (auriferous deposit), या प्लैटिनम धातु वाले अयस्क।

(२) ऑक्सीकृत अयस्क (Oxidised ores)—इन अयस्कों में

धातुएँ ऑक्सीजन से संयुक्त रहती हैं। इस वर्ग में (क) ऑक्साइड अयस्क (जैसे लोहे, ताँबे, यशद, पारे आदि के); (ख) जलीयित (hydrated) ऑक्साइड (ताँबे, मैंगनीज आदि के); (ग) कार्बोनेट (ताँबे, सीसे, मैंगनीज़ के); (घ) सिलिकेट (ताँबे, जस्ते, निकेल के); (ङ) फॉसफेट (जैसे सीस के) भी सम्मिलित हैं।

चित्र ३४—अश्म-भंजक

(३) गन्धकयुक्त अयस्क और आर्सेनिक युक्त अयस्क—जैसे, ताम्र, सीस, पारद या लोह के माक्षिक (pyrites), निकेल का अयस्क (कुफ्फर निकेल, जो निकेल का आर्सेनाइड है।)

(४) हैलॉयड अयस्क (Haloid ores)—इस वर्ग में वे अयस्क हैं, जिनमें धातुएँ क्लोरीन, फ्लोरीन आदि हैलोजन तत्त्वों से संयुक्त रहती हैं, जैसे हॉर्न-सिलवर ($AgCl$), कार्नेलाइट (Mg-K-क्लोराइड), क्रायोलाइट (Al-Na-फ्लोराइड), फ्लोरस्पार (CaF_2) आदि।

चित्र ३५—पत्थरों को महीन करने वाली मशीन

प्रारम्भिक प्रतिक्रियायें—भूमि अथवा पहाड़ों की चट्टानों और शिलाओं के बीच में अयस्क या खनिज के पिंड दबे हुए मिलते हैं। इस पिंड के साथ बहुधा कुछ ऐसा भी पिंड मिला होता है जिसे त्याज्य या गैंग (Gangue) कहते हैं। यह पिंड काट कर या तोड़ कर अलग कर दिया जाता है। यह अयस्क का अनावश्यक भाग है।

त्याज्य अंश को निकाल कर अयस्क का जो भाग बचा, वह बहुधा

बड़े बड़े ढोकों (lump) के रूप में होता है। इन्हें **पेषणी यंत्रों** (grinding mills) में पीस कर बारीक किया जाता है। पुरानी विधियों में यह कार्य्य हाथ से चलायी जाने वाली चक्कियों में होता था, पर अब बिजली से चलने वाले भञ्जकों (breakers) द्वारा यह काम संपादित होता है। यहाँ चित्र ३४ में एक अश्मभंजक (stone breaker) दिखाया गया है।

अयस्क परिवेषण (Ore dressing)—खान में से निकले हुए अयस्क को ज्यों का त्यों धातु-निष्कर्षण (metal extraction) के काम में नहीं ला सकते। इसके साथ कुछ प्रारम्भिक क्रियायें करनी पड़ती हैं, जिनके हो जाने के बाद अयस्क इस योग्य बनता है कि अब इससे धातु निकाली जाय। इन प्रारम्भिक क्रियाओं को **अयस्क-परिवेषण** कहते हैं।

अयस्क परिवेषण के अन्तर्गत पाँच प्रकार की क्रियायें हैं। यह आवश्यक नहीं है कि प्रत्येक अयस्क के साथ परिवेषण की ये पाँचों प्रकार की क्रियायें की जायँ।

(१) **हस्त चयन** (Hand picking)—हथौड़े से अयस्क के पिंड तोड़े जाते हैं, और टुकड़ों में से शुद्ध अयस्क हाथ से चुन लेते हैं। अनावश्यक टुकडों को बीन और चुन कर अलग कर देते हैं।

(२) **गुरुत्व पृथक्करण** (Gravity separation)—धातुओं के शुद्ध अयस्क अन्य त्याज्य भागों की अपेक्षा भारी होते हैं। जिस प्रकार सूप से दाल और भूसी अलग की जा सकती है, उसी प्रकार **केन्द्रापसारी पृथक्करों** (centrifugal separator) द्वारा संचालित करके अयस्क के हलके पिंड भारी पिंडों से पृथक् कर दिए जाते है। कभी-कभी पानी के साथ खदबदा करके भारी और हलके पिंड अलग-अलग तहों में पृथक् कर लिए जाते हैं। भारी पिंड नीचे की तह में बैठते हैं, और हलके पिंड ऊपर की तहों में आ जाते हैं।

(३) **चुम्बकीय पृथक्करण** (Magnetic separation)—जिन अयस्कों में लोहे के अंश होते हैं, उनका परिवेषण इस विधि से करते हैं। इस काम के लिये विद्युच्चुम्बकों (electro-magnets) का प्रयोग होता है। चमड़े या पीतल की पट्टी पर अयस्क के चूर्ण को रखते हैं। यह पट्टी यंत्र द्वारा धीरे-धीरे विद्युत्-चुम्बक के ध्रुवों के बीच में से खसकती है (चित्र ३७)।

अयस्क का वह भाग जो चुम्बक के प्रति आकर्षित होता है, खिंच कर

चित्र ३६—अयस्क तोड़ने की मशीन। यह हाथ से और बिजली से चलती है।

एक ओर गिरने लगता है, और अचुम्बकीय अंश दूसरी ओर गिर पड़ता है। इस प्रकार अयस्क के चुम्बकीय और अचुम्बकीय भागों का पृथक्करण हो जाता है।

(४) स्थिर-वैद्युत सान्द्रीकरण विधि (Electrostatic concentration method)—इस विधि में विद्युत् आवेश से युक्त पृष्ठ का उपयोग करते हैं। धातु वाले अंशों पर विद्युत् आवेश शीघ्र उत्पन्न हो जाता है, और अधातु अंश दूसरे स्थान पर पृथक् हो जाते है। प्रबल विद्युत् क्षेत्र का प्रयोग इस विधि में करते हैं। अयस्क को अभिनत पृष्ठों (inclined plane) पर रखते हैं। ये पृष्ठ विद्युद् क्षेत्र में धीरे-धीरे चक्कर लगाते हैं।

चित्र ३७—चुम्बकीय पृथक्करण

(५) उत्प्लावन या फेन विधि (Flotation process)—अयस्क को महीन पीस लेते हैं, और फिर इसे पानी में छोड़ते हैं। पानी में तारपीन का तेल या क्रेसिलिक (cresylic) ऐसिड थोड़ी सी मात्रा में मिला देते हैं। अब पानी के भीतर ज़ोरों से हवा धोंकी जाती है। ऐसा करने पर बहुत सा झाग या फेन उठता है। पृष्ठ तनाव (surface tension) के बलों के

चित्र ३८—फेन उत्प्लावन विधि

द्वारा अयस्क के धातु कण खिंच कर फेन के साथ ऊपर उठ आते हैं, और पथरीला भाग नीचे बैठ जाता है। यशद और सीस के सलफाइडों को इस प्रकार अयस्क से पृथक् करते है। यहां चित्र ३८ में फेन उत्प्लावन यंत्र दिया गया हैं।

जल के साथ धोना—पिसे हुए अयस्क चूर्ण को जब पानी के साथ खदबदाया जाता है, तो भारी कण नीचे बैठ जाते हैं। अगर इस चूर्ण को पानी के प्रवाह के संसर्ग में लावें, तो हलके कण प्रवाह के साथ बहने लगेंगे और भारी कण पीछे रह जावेंगे।

अयस्क के मोटे चूरे को जिग (jig) नामक यंत्रों में धोया जाता है। जिग एक प्रकार के ऐसे सन्दूक होते हैं, जिनके पेंदे जाली के बने होते हैं। ये सन्दूक पानी में लटके होते हैं, और यंत्र द्वारा पानी के भीतर ऊपर नीचे चलाए जाते हैं। ऐसा करने पर भारी कण नीचे की ओर बैठने लगते हैं, और हलके कण ऊपर आ जाते हैं। हलके कणों का स्तर काँछ कर अलग कर दिया जाता है।

अगर अयस्क का चूरा महीन हुआ तो उन्हें हाइड्रौलिक क्लासिफायर (hydraulic classifier) में पानी के संपर्क में लाया जाता है। एक क्लासिफायर चित्र ३६ में दिखाया गया है। पानी नीचे से ऊपर को चढ़ता है, और महीन चूरा ऊपर से नीचे को गिरता है। पानी अयस्क में के हलके भाग को बहा ले जाता है, और अयस्क का भारी भाग नीचे बैठ जाता है।

चित्र ३६—हाइड्रौलिक क्लासिफायर

यह स्मरण रखना चाहिए कि अयस्क के भारी भाग में ही उपयोगी धातु होती है।

कभी-कभी ढालू रेकों (तख्तों) पर अयस्क को पानी के साथ-साथ धोते हैं। चित्र ४० में वंग अयस्क को धोने की विधि दी है।

अयस्क का निस्तापन (Calcination)—निस्तापन विधि में अयस्क

चित्र ४०—वंग अयस्कों को धोने का रेक

को जोरों से गरम किया जाता है। ऐसा करने से इसका कुछ भाग निकल जाता है। बहुधा निस्तापन में कार्बन द्विऑक्साइड निकाल कर कार्बोनेट को ऑक्साइड में परिणत करना या हाइड्रौक्साइड को ऑक्साइड में परिणत करना होता है। चूने के पत्थर (limestone) के निस्तापन से चूना, मेगनेसाइट के निस्तापन से मेगनीशिया, या बौक्साइट के निस्तापन से निर्जल ऐल्यूमिना प्राप्त होते हैं। निस्तप्त (calcined) अयस्क से फिर धातु प्राप्त करने की प्रतिक्रियायें की जाती हैं।

अयस्क का जारण (Roasting)—अयस्क को कभी-कभी हवा में विशेष उद्देश्य से तपाया जाता है। इस प्रतिक्रिया को जारण कहते हैं। द्रवणांक के नीचे तक ही तापक्रम रखते हैं। जारण करते समय कभी-कभी कुछ अन्य पदार्थ भी मिला दिए जाते हैं।

निस्तापन भी एक प्रकार का जारण है, परन्तु निस्तापन का उद्देश्य केवल पानी या कार्बन द्विऑक्साइड का निकालना होता है। जारण में बहुधा अयस्क का ऑक्सीकरण होता है। जारण को हम प्रतिक्रियाओं के हिसाब से चार भागों में बाँट सकते हैं—

(१) **ऑक्सीकारक जारण** (Oxidising roasting)—इस जारण प्रतिक्रिया में अयस्क का ऑक्सीकरण होता है, अथवा इसका गन्धक, आर्सेनिक या एण्टीमनी निकल जाता है, और धातु का ऑक्साइड रह जाता है।

$$2CuS_2 + 5O_2 = CuO_2 + 4SO_2$$

(२) **वात जारण** (Blast roasting)—खनिज में हवा के झोंके प्रवाहित किए जाते हैं, और ऐसा करने पर अयस्क का गन्धक निकल जाता है, और ऑक्साइड रह जाता है। गेलीना (लेड सलफ़ाइड) और ताम्र माक्षिक (Cu pyrites) के साथ कहीं-कहीं इस प्रकार का जारण करते हैं।

(३) **क्लोराइडकारक जारण** (Chloridising roasting)—इस विधि में अयस्क को क्लोराइड में परिणत करते हैं। अयस्क को बहुधा नमक के साथ हवा की विद्यमानता में गरम करते हैं। अगर चाँदी के किसी अयस्क में गन्धक, आर्सेनिक या एण्टीमनी हो, तो नमक मिला कर हवा में गरम करने पर उससे रजत क्लोराइड, Ag Cl, मिलेगा।

(४) **सलफेटकारक जारण** (Sulphating roasting)—अगर किसी सलफाइड अयस्क का आंशिक ऑक्सीकरण किया जाय, तो सलफाइड से सलफेट बनेगा—

$$CuS_2 + 3O_2 = CuSO_4 + SO_2$$

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

इस सलफेट का उपयोग बाद को धातु बनाने की प्रतिक्रियाओं में किया जा सकता है। ये सलफेट बहुधा विलेय होते हैं। पानी में इनके विलयन तैयार हो जाते हैं, और अयस्क के अविलेय अंश पृथक् हो जाते हैं।

द्रावक (Flux) और गलित (Slag)—अयस्क में बहुधा मिट्टी मिली होती है, और यह आवश्यक होता है कि इसे अलग किया जाय। अयस्क में कुछ ऐसे पदार्थ इस काम के लिए मिलाए जाते हैं, जिन्हें द्रावक कहते हैं। तपाए जाने पर ये मिट्टी के साथ मिलकर शीघ्र गलने वाले यौगिक बनाते हैं। गला हुआ यह अंश बह कर अलग हो जाता है। इस अंश को गलित या स्यन्द (slag) कहते हैं।

कुछ अयस्क तो स्वतः-द्राव होते हैं, क्योंकि इनमें कुछ त्याज्य (gangue) अंश ऐसा होता है, जो गरम करने पर गल जाता है। इन अयस्कों में किसी अन्य द्रावक के मिलने की आवश्यकता नहीं होती। अलोह (nonfertous) धातुओं के अयस्कों में निम्न द्रावक मिलाए जाते हैं—लोहे के ऑक्साइड, चूने का पत्थर, बालू मिली मिट्टी (सिकतामय अयस्क), फ्लोरस्पार।

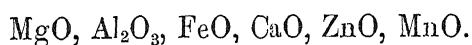
ताँबे, सीसे और चाँदी के अयस्कों में बालू होती है। इनमें जब लोह ऑक्साइड मिलाते हैं, तो शीघ्र गलनीय लोह सिलिकेट बनते हैं—

$$SiO_2 + FeO = Fe\ SiO_3$$

इसी प्रकार चूना मिलाने पर कैलसियम मेटासिलिकेट बनता है जो शीघ्र गलता है—

$$CaO + SiO_2 = Ca\ SiO_3$$

कभी-कभी फेरस सिलिकेट और कैलसियम सिलिकेट दोनों साथ-साथ बनाना लाभकर होता है। चूना मिला देने से गलित जल्दी नीचे के तापक्रम पर ही बन जाता है, और हलका भी होता है।

गली अवस्था में फ्लोरस्पार बहुत पतला गलित देता है। इसलिये गलितों की स्यन्दता या द्रवता बढ़ाने के लिये फ्लोरस्पार द्रावक बहुत अच्छा माना गया है। यह बेरियम और कैलशियम सलफेटों के साथ गलनीय यौगिक बनाता है।

गलित अधिकतर मेटासिलिकेट होते हैं। अधिकतर निम्न भस्मों से सम्बन्धित होते हैं—

$$MgO, Al_2O_3, FeO, CaO, ZnO, MnO.$$

भट्टियां या भ्राष्ट्र (Furnaces)—धातु तैयार करने का काम भ्राष्ट्र या भट्टियों में किया जाता है। हर एक काम के लिए अलग-अलग तरह की भट्टी बनानी पड़ती है। चूने के पत्थर से चूना बनाने के भट्टे से तो सभी परिचित हैं। इसी प्रकार भट्टों (kiln) का व्यवहार अनेक रासायनिक प्रक्रियाओं में होता है।

धातु विज्ञान में काम आने वाली भट्टियाँ बहुधा चार प्रकार की होती हैं—

(१) **वात भट्टी** (Blast furnace)—ये भट्टियाँ ऊँची मीनार की तरह बनी होती हैं। निचले भाग में गलित निकालने का मार्ग बना होता है। ऊपर धुओं (flue) के निकलने का मार्ग होता है। भट्टी के भीतर हवा धौंकने का प्रबन्ध होता है। जिन नलों या मार्गों द्वारा हवा धौंकी जाती है उन्हें टायर (tuyeres) कहते हैं। इन टायरों के ऊपर ही एक बड़ी सी मूषा (crucible) या अंगीठी (hearth) होती है। भट्टी के मुख पर एक शंकु (cone) के आकार का आवरण होता है जिस के साथ ज़ंज़ीर लगी होती है, ज़ंज़ीर ढीली करने पर शंकु नीचे आ जाता है, और मुख द्वार खुल जाता है। इस द्वार से भट्टी के भीतर अयस्क और ईंधन (कोक आदि) मिला कर छोड़ा जाता है। ज़ंज़ीर खींच लेने पर भट्टी का मुखद्वार शंकु से सट जाता है, और इस प्रकार बन्द हो जाता है।

भट्टी का तापक्रम ऊपर से नीचे की ओर क्रमशः अधिक होता जाता है। भिन्न-भिन्न तापक्रम पर अयस्क के साथ भिन्न-भिन्न प्रतिक्रियायें होती हैं। वात भट्टी का उपयोग लोहे के अध्याय में देखिये।

(२) **क्षेपक भट्टी** (Reverberatory furnace)—इस प्रकार की ईंधन और अयस्क परस्पर साथ मिला कर नहीं तपाये जाते।

भट्टी के एक स्थान पर ईंधन जलता है। भट्टी से निकली ज्वाला और इसकी गैसें ही अयस्क के सम्पर्क में भट्टी के दूसरे स्थान में आती हैं। भट्टी का वेश्म (chamber) अनुप्रस्थ (horizontal) होता है, और इसके दो भाग होते हैं, एक छोटा और एक बड़ा। छोटे भाग में ईंधन जलता है, और बड़े भाग में अयस्क के साथ क्रिया होती है। बड़े भाग की भूमि (bed) पर अयस्क रखते हैं। भट्टी की छत कुछ मेहराबनुमा एक ओर को झुकती जाती है। उन्नतोदर (concave) आकार के कारण ज्वालाओं की गरमी परावर्त्तित होकर अयस्क के ऊपर केन्द्रित हो जाती है। ताप के इस प्रकार परावर्त्तित या परिक्षिप्त होने के कारण भट्टी को क्षेपक भट्टी कहते हैं।

इस भट्टी का उपयोग अपचयन और उपचयन दोनों प्रकार की क्रियाओं के लिए हो सकता है। यदि अपचयन (reduction) करना हो तो अयस्क के साथ अपचायक पदार्थ मिला देते हैं, और यदि उपचयन करना हो तो भट्टी में अयस्क के ऊपर हवा के प्रवाह का प्रबन्ध करते हैं।

वंग या सीसा धातु तैयार करने में क्षेपक भट्टी का प्रयोग होता है। इन अध्यायों को देखिए।

अपावृत भट्टी (Muffle furnace)—इन भट्टियों में एक अपावृत (ढका) वेश्म होता है जो चारो ओर से आग के सम्पर्क में आता है। वेश्म में अयस्क रक्खा जाता है, और प्रतिक्रिया में जो पदार्थ बनते हैं, वे अपावृत वेश्म के दूसरे द्वारों से बाहर निकल आते हैं। इस प्रकार अपावृत भट्टियों में ऐसा आयोजन होता है कि ईंधन से निकली गैसें, और अयस्क के जारण आदि से बने पदार्थ एक दूसरे के सम्पर्क से बचे रहते हैं। विशेष कारणों से यह बात वाञ्च्छनीय होती है कि इन दोनों में सम्पर्क न हो। ताम्र की धातुक्रिया में इस भट्टी का उपयोग देखिये।

पुनरोत्पादित भट्टियाँ (Regenerated furnaces)—ये भट्टियाँ विशेष काम के लिए होती हैं। भट्टियों से जो धुआँ निकलता है, वह भी गरम होता है, और इस धुआँ को चिमनी द्वारा आकाश में छोड़ दिया जाय, तो इसकी गरमी का उपयोग नहीं हो पाता। पुनरोत्पादित भट्टियों में धुयें के साथ गई हुई गरमी का फिर उपयोग कर लिया जाता है। इस धुयें की गरमी से हवा का एक प्रवाह गरम करते हैं, और यह गरम हवा फिर भट्टी में जाती है,

और भट्टी को गरमी पहुँचाती है। इस प्रकार पुनरोत्पादित भट्टियों में ईंधन की मितव्ययता हो जाती है।

बिजली की भट्टियाँ या विद्युत् भ्राष्ट्र (Electric furnaces)—जिन स्थानों पर सस्ती बिजली प्राप्त होती है, वहाँ बिजली की सहायता से भट्टियाँ प्रज्वलित की जाती हैं। बिजली की भट्टियाँ तीन प्रकार की हो सकती हैं—

(क) प्रतिरोध भ्राष्ट्र (Resistance furnace)—बिजली की धारा जब किसी चालक में होकर बहती है, तो चालक के प्रतिरोध के कारण ताप उत्पन्न होता है, जैसे कि बिजली के स्टोवों में। इस ताप का बृहद् परिमाण में भट्टियों में उपयोग होता है। कभी कभी तो अयस्क-मिश्रण ही प्रतिरोधक द्रव्य का काम करता है, और इससे स्वतः ताप उत्पन्न होता है। कभी-कभी मिश्रण में कुचालक पदार्थों की शलाकायें (rcd) अवस्थित करदी जाती हैं। विद्युत् धारा के प्रवाह पर ये शलाकायें उत्तप्त हो जाती हैं, और इनकी गरमी से अयस्क मिश्रण गरम हो उठता है। किसी किसी प्रतिरोध भ्राष्ट्र का शरीर ही ऐसे प्रतिरोधक द्रव्य का बना होता है, कि विद्युत् धारा के प्रवाह पर भ्राष्ट्र दहकने लगती है। काँच की नलिका पर निक्रोम (nichrome) तार लपेट कर साधारण काम के लिए छोटी प्रतिरोध-भ्राष्ट्र बना सकते हैं।

(ख) **चाप-भ्राष्ट्र** (Arc furnace)—इन भट्टियों में कार्बन एलेक्ट्रोडों के बीच में बिजली की धारा से चाप स्थापित करते हैं। एलेक्ट्रोडों के बीच की हवा प्रबल विद्युत् क्षेत्र में चालक बन जाती है, और एक एलेक्ट्रोड से दूसरे एलेक्ट्रोड तक चिनगारियाँ चलने लगती हैं। इन चिनगारियों से ही धनुष के आकार का उत्तप्त चाप बन जाता है। इन चिनगारियों की गरमी से अयस्क मिश्रण में प्रतिक्रियायें आरम्भ होती हैं।

(ग) **उपपादन भ्राष्ट्र** (Induction furnace)—भट्टी की भूमि पर रक्खा हुआ अयस्क द्रव्य इन भट्टियों में उपपादन वेष्ठन (induction coil) की द्वितीयक कुंडली (secondary circuit) का काम देता है। प्राथमिक कुंडली में विद्युत् धारा प्रवाहित करते हैं, और इस अयस्क द्रव्य में द्वितीयक उपपादित धारायें उत्पन्न होती हैं। ये धारायें अयस्क द्रव्य को गरम कर देती हैं।

विद्युत् भ्राष्ट्रों में ३०००° तक के लगभग का तापक्रम प्राप्त हो सकता है। कोयले की भट्टियों में तापक्रम इतना अधिक नहीं हो पाता।

अग्निजित या दुर्द्राव्य पदार्थ (Refractory material)—हमने देखा कि बिजली की भट्टियों में अत्यन्त ऊँचा तापक्रम प्राप्त हो सकता है। पर इस ऊँचे तापक्रम को सहन कर सकने वाली भट्टियाँ भी होनी चाहिए। कहीं यह न होजाय, कि इस ऊँचे तापक्रम पर भट्टियां गल कर गिर जायँ। भट्टियों के बनाने में काम आने वाले वे समस्त पदार्थ जो ऊँचे तापक्रम पर भी न गलें अग्निजित या दुर्द्राव्य पदार्थ कहलाते हैं।

भट्टियाँ ऐसे पदार्थों की बननी चाहिए जो ऊँचे तापक्रमों तक न गलें। यदि तापक्रम एकदम ऊँचा कर दिया जाय, या एक दम गिरा दिया जाय, तो ये पदार्थ फटें भी नहीं। ऊँचे तापक्रमों पर ये पदार्थ उच्च दाब का भी सहन कर सकें। ये पदार्थ भट्टियों में उत्पन्न गलित या स्यन्द (slag) द्रव्य के साथ रासायनिक प्रतिक्रियायें भी न करें, यह भी आवश्यक है।

दुर्द्राव्य अग्निजित पदार्थों की ईंटें बनायी जाती हैं, और भट्टियों में अन्दर की ओर चिनाई करके इनका अस्तर (lining) किया होता है। अग्निजित पदार्थों की प्रकृति अम्लीय या भस्मीय दोनों हो सकती है।

अम्लीय दुर्द्राव्य पदार्थ ये हैं—जेनिस्टर (ganister), जिसमें ९२% सिलिका और २·७% ऐल्यूमिना होता है; क्वार्ट्ज़, और बालू के बने अर्थात् सैकत (siliceous) पदार्थ।

भस्मीय दुर्द्राव्य—जैसे चूना, डोलोमाइट, या मेगनेसाइट।

शिथिल दुर्द्राव्य—ग्रेफाइट, क्रोमाइट, अस्थि-भस्म

अर्ध शिथिल दुर्द्राव्य—अग्निजित मिट्टी जिसमें ५०-६५% सिलिकन और २५-३५% ऐल्यूमिना होता है।

सिलिका और केओलिन मिट्टी १७४०° तक का तापक्रम सहन कर सकती है। बौक्साइट की बनी ईंटें १८००° तक, शुद्ध ऐल्यूमिना की २०००° तक और मेगनीशिया एवं क्रोमाइट की बनी ईंटें २२००° तक के तापक्रम को सह सकती हैं। ग्रेफाइट की बनी मूषा सबसे ऊँचा तापक्रम सह सकती है, क्योंकि यह गलती ही नहीं, और न मृदु पड़ती है। पर इसे हवा से बचाना चाहिए, नहीं तो यह जल जायगी। ज़रकोनिया सबसे अच्छा दुर्द्राव्य पदार्थ है जो २६००° तक तापक्रम को अच्छी तरह सह लेता है।

धातुओं का शोधन (Refining)—धातु कर्म द्वारा आरम्भ में बनी धातु बहुत शुद्ध नहीं होती। कभी-कभी इस धातु में अन्य धातुओं के भी अंश

विद्यमान होते हैं, और कुछ गन्धक, आर्सेनिक, कार्बन या फॉसफोरस भी होता है। इन धातुओं से यदि परम शुद्ध धातु तैयार करनी हो, तो कुछ और क्रियायें भी करनी पड़ती हैं। ये क्रियायें साधारणतः चार कोटि की हैं—

(क) धातु में कुछ अयस्क मिला कर फिर गरम करना—मान लो कि अयस्क को हमने कार्बन या लोहे के साथ अपचित या अवकृत (reduce) किया था, और जो धातु मिली उसमें थोड़ा सा कार्बन या लोहा भी मिला रह गया जिसे हमें अलग करना है। हिसाब लगा कर इस अशुद्ध धातु में थोड़ा सा अयस्क और मिला कर गरम करो। यह अयस्क उस बचे हुए कार्बन या लोहे के साथ प्रतिक्रिया करेगा।

(ख) **द्राव विधि** (Liquation process)—कभी-कभी ऐसा होता है कि धातु में मिला अपद्रव्य (impurity) धातु की अपेक्षा कम गलनीय होता है। गलनीयता (fusibility) की इस भिन्नता का उपयोग करके जो भी कोई शोधन विधि व्यवहार में लायी जाती है, उसे द्राव विधि कहते हैं। सीसे और यशद के मिश्रण को यशद के द्रवणांक से थोड़े से ऊपर तापक्रम तक गलाते हैं। इस प्रकार यशद को सीसे से पृथक् कर सकते हैं। इस तापक्रम पर सीसा गलनीय नहीं है, और न यह गले हुये यशद में विलेय ही है। यह धीरे-धीरे नीचे बैठ जाता है।

(ग) **उपचयन या ऑक्सीकरण विधि** (Oxidation process)—कभी-कभी धातु की अपेक्षा उसमें मिला अपद्रव्य अधिक शीघ्र ऑक्सीकृत हो सकता है। इस सिद्धान्त के आधार पर भी धातुओं का शोधन करना संभव है। धातु को पहले गला लेते हैं, और फिर द्रवावस्था में इसे वायु के प्रवाह के प्रभाव में लाते हैं। अपद्रव्य के जो ऑक्साइड बनते हैं, उनकी तह द्रव धातु के ऊपर मलाई की तरह जम जाती है। इस तह को हटा लेते हैं। कभी-कभी धातु के अपद्रव्य का ऑक्सीकरण उस धातु के ऑक्साइड को मिलाकर ही करते हैं। मान लो कि ताँबे में थोड़ा सा कोयला मिला रह गया है। इसमें थोड़ा सा ताँबे का ऑक्साइड और मिला कर गरम करें तो कोयला दूर हो जायगा—

$$C + CuO = Cu + CO$$

(घ) **विद्युत् विच्छेदन विधि** (Electrolytic process)—इस विधि में अशुद्ध धातु को धन एलेक्ट्रोड (एनोड) बनाते हैं, और ऋण

एलेक्ट्रोड (कैथोड) किसी भी ऐसी दूसरी शुद्ध धातु का होता है, जिस पर से जमी हुई शुद्ध धातु की तह पृथक् की जा सके। बीच में माध्यम धातु के एक लवण का विलयन रखते हैं,—जैसे ताँबे के शोधन के लिए ताम्र सलफेट का विलयन। कैथोड पर शुद्ध ताँबा जमा होगा।

धातुकर्म के लिए सामान्य अयस्क—धातुयें तैयार करने के लिए निम्न अयस्कों का बहुधा उपयोग होता है।

ऑक्साइड

हेमेटाइट	Fe_2O_3
लिमोनाइट	Fe_2O_3, य H_2O
मेग्नेटाइट	Fe_3O_4
केसिटेराइट	SnO_2
पायरोलुसाइट	MnO_2
बौक्साइट	Al_2O_3, य H_2O

सलफाइड

गेलीना	PbS
स्फेलेराइट	ZnS
पाइराइट	FeS_2
चेल्कोसाइट	Cu_2S
स्टिबनाइट	Sb_2S_3
सिनेबार	HgS
ग्रीनोकाइट	CdS
बिसमुथिनाइट	Bi_2S_3

कार्बोनेट

सेरुसाइट	$PbCO_3$
सिडेराइट	$FeCO_3$
स्मिथसनाइट	$ZnCO_3$
कैलसाइट	$CaCO_3$
मेगनेसाइट	$MgCO_3$
मेलेकाइट	$Cu(OH)_2$, $CuCO_3$

स्ट्रौंशियेनाइट	$SrCO_3$
विदेराइट	$CaCO_3$

सलफेट

जिप्सम	$CaSO_4, 2H_2O$
सेलेसाइट	$SrSO_4$
बेराइट	$BaSO_4$
एंग्लेसाइट	$PbSO_4$

क्लोराइड

हार्नसिलवर	$AgCl$
कार्नेलाइट	$MgCl_2, KCl, 6H_2O$
नमक	$NaCl$

आर्सेनाइड

कोबल्ट ग्लान्स	$(Co, Fe) AsS$
स्पाइस कोबल्ट और स्मेल्टाइट	$(Co, Ni, Fe) As_2$
निकेल ग्लान्स	$Ni AsS$
स्पेरिलाइट	$Pt As_2$

सिलिकेट

केओलिन	$Al_2H_2(SiO_4)_2, H_2O$
अभ्रक	$KAl_3 H_2 (SiO_4)_3$
फेल्सपार	$Na Al Si_3O_4$
वूलस्टनाइट	$Ca SiO_3$

धातु कर्म की सामान्य प्रतिक्रियायें—(१) अगर अयस्क ऑक्साइड हो तो इसे बहुधा कोक, कोयला या कार्बन के साथ गरम करते हैं। अपचयन विधि (reduction) से धातु प्राप्त होती है।

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$
$$SnO_2 + 2C = 2Sn + 2CO$$
$$MnO_2 + 2C = Mn + 2CO$$

अगर अयस्क दुर्द्राव्य हो, तो अपचयन ऐल्यूमीनियम धातु से किया जाता है। इस काम के लिये गोल्डश्मिट की तापन-विधि (Goldschmidt

thermit process) काम में आती है। अयस्क में ऐल्यूमीनियम का चूर्ण मिलाते हैं, और फिर इसे मेगनीशियम के पलीते से जलाते हैं।

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$
$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4\ Al_2O_3$$

(२) अपचयन द्वारा क्षार तत्त्व बनाना—बहुधा क्षारतत्त्व विद्युत् विच्छेदन की विधि से बनाए जाते हैं। पर इस विधि के आविष्कार के पूर्व अपचयन द्वारा भी इन्हें बनाते थे। कास्टिक सोडा को लोह कार्बाइड के साथ लोहे के भभकों में १०००° पर गरम करें तो सोडियम मिलेगा—

$$6NaOH + 2C = 2Na + 2Na_2CO_3 + 3H_2$$

लोहे की बोतलों में पोटैसियम कार्बोनेट को कार्बन के साथ गरम करें, तो पोटैसियम मिलेगा—

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$$

बेरियम ऑक्साइड को शून्य में ऐल्यूमीनियम के साथ गरम करें, तो बेरियम धातु मिलेगी—

$$3BaO + 2Al = 3Ba + Al_2O_3$$

(३) अगर अयस्क सलफाइड हो, तो इसका हवा में जारण (roasting) करते हैं। ऐसा करने से सलफाइड अयस्क ऑक्साइड में परिणत हो जाता है, और फिर इस ऑक्साइड को कार्बन से अपचित करते हैं—

$$\left.\begin{array}{l} 2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2 \\ ZnO + C = Zn + CO \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2 \\ Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO \end{array}\right\}$$

सलफाइड अयस्क को यदि कम हवा में ऑक्सीकृत करें तो इससे सलफेट मिलता है। जैसे गेलीना से सीस सलफेट—

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$

ऐसी अवस्था में कुछ विशेष कठिनाइयाँ उपस्थित होती हैं। क्षेपक का विशेष प्रबन्ध करना पड़ता है।

सिनेबार, HgS, अकेले जारण से शुद्ध पारा देता है—

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

इसे "वायु-अपचयन विधि" (air reduction process) कहते हैं, क्योंकि इसमें सलफाइड का अपचयन होता है, न कि धातु का ऑक्सीकरण।

(४) **विद्युत् विच्छेदन की विधि से** (Electrolysis)—क्षार और क्षारीय पार्थिव तत्वों को शुद्ध धातु के रूप में तैयार करने के लिए विद्युत् विच्छेदन विधि का उपयोग करते हैं। इन तत्वों के हेलाइडों को गलाते हैं, और यदि वे शीघ्र न गलें तो उनमें पोटैसियम क्लोराइड मिला देते हैं। ऐसा करने से वे आसानी से गल जाते हैं। लोहे के बेलनाकार पात्रों में विद्युत् विच्छेदन करते हैं। कैथोड लोहे का होता है और एनोड बहुधा निकेल का।

नीचे की सारणी में दिया गया है कि किस धातु के लिये कौन सा द्रव्य गला कर विद्युत् विच्छेदन करना चाहिए—

धातु	विद्युत् विच्छेदन के लिये द्रव्य
सोडियम	$NaOH$
पोटैसियम	KOH या $KCl + CaCl_2$
लीथियम	पिरीडिन में $LiCl$; या $KCl + LiCl$
कैलसियम	$CaCl_2 + CaF_2$
बेरियम	$BaCl_2 + KCl$
स्ट्रौंशियम	$SrCl_2 + KCl$ (या $+ NH_4Cl$)
मेगनीशियम	कार्नेलाइट + CaF_2

प्रश्न

१ धातुकर्म के लिये किस प्रकार के खनिज लिए जाते हैं और उनके साथ साधारणतया कौन कौन सी क्रियायें की जाती हैं ?

२ अयस्क परिवेषण किसे कहते हैं ? इसके अन्तर्गत कौन कौन सी क्रियायें हैं ?

३ चुम्बकीय पृथक्करण और फेन उत्प्लावन विधि विस्तार से लिखो।

४ धातुओं का शोधन किस प्रकार करते हैं?

५ भट्टियाँ कितने प्रकार की होती हैं? वात भट्टी, क्षेपण भट्टी और विद्युत् भट्टी पर टिप्पणी लिखो।

६ अयस्क का जारण कितने प्रकार का होता है?

७ धातुकर्म में द्रावक, गलित (स्यन्द) और त्याज्य किन्हें कहा जाता है?

८ अग्निजित् या दुर्द्राव्य पदार्थों का उपयोग बताओ। ये कितने प्रकार के होते हैं?

अध्याय ८

हाइड्रोजन और पानी

मैंडलीफ के आवर्त्तसंविभाग में हाइड्रोजन का सर्व प्रथम स्थान है। यह तत्व अन्य तत्वों की अपेक्षा सब से हलका है। पानी और लगभग सभी प्राकृतिक कार्बनिक यौगिकों का अंश होने के कारण इस तत्व का विशेष महत्त्व है। हाइड्रोजन गैस का सब से पुराना उल्लेख १६वीं शताब्दी का मिलता है—पैरासेल्सस ने धातु और अम्लों के संसर्ग से उत्पन्न एक गैस का विवरण लिखा है जो आग लगने पर जल उठती थी। परन्तु यह "ज्वलन शील गैस" कार्बन मोनौक्साइड अथवा हाइड्रोजन सलफाइड आदि गैसों से भिन्न थी—इस बात का परिज्ञान उसके समय के लोगों को न था। सन् १७६६ ई० में कैवेण्डिश (Cavendish) नामक रसायनज्ञ ने इस गैस का स्वतंत्र अस्तित्व प्रमाणित किया। यह गैस उस समय "फ़्लोजिस्टनयुक्त वायु" भी कहलाती थी। कुछ लोग इस गैस को ही फ्लोजिस्टन समझते थे जो अग्नि का एक मुख्य तत्त्व माना जाता था। सन् १७८३ में फ्रान्सीसी रसायनज्ञ लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने इस गैस

चित्र ४१—कैवेण्डिश

का नाम हाइड्रोजन रक्खा। **हाइड्रो** शब्द का अर्थ पानी, और **जन** शब्द का अर्थ उत्पादक है। पानी का मुख्य तत्त्व होने के कारण हिन्दी में इसका नाम उद्जन भी प्रचलित रहा है (उद्=पानी, जन=उत्पादक)। कैवेण्डिश के हाइड्रोजन-अन्वेषण के पूर्व पानी को एक तत्त्व समझा जाता था, पर कैवेण्डिश ने अपने प्रयोगों द्वारा प्रमाणित कर दिया कि पानी तो तत्त्व नहीं है, पर हाइड्रोजन एक तत्त्व है। कैवेण्डिश ने ही यह सिद्ध किया कि पानी दो गैसों के योग से बना है जिन्हें हम आजकल हाइड्रोजन और ऑक्सीजन कहते हैं। आयतन के हिसाब से पानी में दो भाग हाइड्रोजन के और एक भाग ऑक्सीजन के हैं। सन् १८०० में निकोलसन और कार्लायल (Nicholson and Carlyle) ने पानी के विद्युत् विच्छेदन से हाइड्रोजन और ऑक्सीजन तैयार किए, और पानी के अणु का संगठन पूर्णतः निश्चित करने में वे सफल हुए।

प्राप्ति स्थान—मुक्त अवस्था में हाइड्रोजन गैस बहुत ही कम पाई जाती है। ज्वालामुखी पर्वतों से निकली हुई वाष्पों में यह कभी-कभी २०-२५ प्रतिशत तक पाई गई है। अनेक खानों की चट्टानों में थोड़ी सी मात्रा में मिली हुई भी देखी गई है। मिट्टी के तेल के कुएँ से निकली प्राकृतिक गैसों में आयतन के हिसाब से २० प्रतिशत तक देखी गई है। आकाश से टूटे हुए तारों के पत्थरों में भी कभी-कभी यह पाई जाती है। सूर्य के रश्मि-चित्र से प्रकट होता है कि इसके बाहरी वातावरण में हाइड्रोजन की मात्रा बहुत अधिक है।

यौगिक के रूप में हाइड्रोजन अनेक वस्तुओं में पाया जाता है। यह कहने की आवश्यकता नहीं कि हमारे इस भूमंडल का अधिकांश जलमय है और हाइड्रोजन इस जल का प्रधान अंग है। कार्बन और हाइड्रोजन के संयोग से जो यौगिक बनते हैं, वे हाइड्रोकार्बन कहलाते हैं। मिट्टी का तेल हाइड्रोकार्बनों का ही एक मिश्रण है। गंधक और हाइड्रोजन के संयोग से हाइड्रोजन सलफाइड (H_2S) गैस बनती है जो प्रकृति में विशेष स्थलों पर पाई जाती है। हाइड्रोजन सभी अम्लों और क्षारों में पाया जाता है।

आवर्त्त संविभाग में हाइड्रोजन का स्थान—हाइड्रोजन तत्त्व सब तत्त्वों की अपेक्षा हलका है। सब से हलका तत्त्व होने के कारण मैंडलीफ के आवर्त संविभाग में हाइड्रोजन को सब से पहला स्थान प्राप्त है। प्राउट (Prout) का कहना था कि और सब तत्त्व हाइड्रोजन के ही गुणित हैं अर्थात् कई हाइड्रोजन परमाणुओं के योग से अन्य दूसरे तत्त्व बने हुए हैं।

संविभाग में हाइड्रोजन के बाद हीलियम तत्त्व का स्थान है जो एक निश्चेष्ट गैस है। हीलियम के बाद लीथियम है। जिस समूह में लीथियम है उसी में सोडियम, पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम नामक क्षार तत्व हैं। बहुधा हाइड्रोजन को भी इसी समूह में स्थान दिया जाता है पर फ्लोरीन, क्लोरीन आदि सातवें समूह के तत्त्वों से भी हाइड्रोजन बहुत कुछ मिलता जुलता है और इसलिए सातवें समूह में भी इसे सर्वोपरि स्थान देना कुछ अनुचित नहीं है।

हाइड्रोजन के एक परमाणु में बाहरी परिधि पर एक एलेक्ट्रोन या ऋणाणु है और यह पहली परिधि अधिक से अधिक दो ऋणाणु ग्रहण कर सकती है। दूसरे शब्दों में इस परिधि की ऋणाणु संतृप्ति-संख्या दो है। इस प्रकार हाइड्रोजन के परमाणु में ऋणाणु की संख्या संतृप्ति-संख्या से एक कम है। इस बात में यह तत्त्व हैलोजन समूह के फ्लोरीन, क्लोरीन आदि तत्त्वों के समान है क्योंकि उनके परमाणु की बाहरी परिधि पर स्थित ऋणाणुओं की संख्या भी संतृप्ति-संख्या से एक कम है। जैसे हाइड्रोजन के परमाणु में ऋणाणु की एक संख्या और बढ़ा देने से निश्चेष्ट हीलियम गैस का परमाणु प्राप्त हो जाता है, उसी प्रकार फ्लोरीन की परमाणु संख्या एक बढ़ने पर नेओन, क्लोरीन की एक संख्या बढ़ने पर आर्गन आदि गैसें बनती हैं। इस प्रकार परमाणु के गठन की दृष्टि से हाइड्रोजन और हैलोजन गैसों के परमाणुओं में बहुत कुछ समानता है।

परन्तु इससे यह न समझना चाहिए कि हाइड्रोजन के परमाणु और प्रथम समूह के क्षार तत्वों के परमाणुओं में कोई समानता नहीं है। जिस प्रकार क्षार तत्वों के परमाणुओं में सब से बाहरी परिधि पर एक ऋणाणु है उसी प्रकार हाइड्रोजन की एक मात्र परिधि पर भी एक ऋणाणु है और यह ऋणाणु पौली (Pauli) पद्धति के अनुसार स१ (s^1) तल का है। क्षार तत्वों में भी यह बाहरी परिधि वाला ऋणाणु s^1 तल का है।

$H = 1s^1$

$Li = 1s^2, 2s^1$

$Na = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$

$K = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$

कार्बनिक रसायन के यौगिकों में जिस प्रकार यह देखा जाता है कि प्रत्येक वर्ग का पहला यौगिक उस वर्ग में अनेक दृष्टियों से एक अपवाद

है, उसी प्रकार आवर्त संविभाग का पहला तत्त्व होने के कारण हाइड्रोजन भी एक अपवाद है। तर्क के आधार पर यह निश्चित नहीं किया जा सकता कि इसे पहले समूह में रखना चाहिए, अथवा सातवें में अथवा उन दोनों के बीच में ही इसे कोई स्थान देना चाहिए। हम नीचे कुछ समानताओं का निर्देश करेंगे जिनके आधार पर हाइड्रोजन को पहले अथवा सातवें समूह में रक्खा जा सकता है।

हैलोजन से समानता:—(१) जैसा ऊपर कहा जा चुका है सभी हैलोजनों के परमाणुओं की बाहरी परिधि में ऋणाणुओं की संख्या संतृप्ति-संख्या से १ कम है, उसी प्रकार हाइड्रोजन की परिधि पर स्थित ऋणाणु संख्या उस परिधि की संतृप्ति-संख्या से १ कम है।

तत्त्व	बाहरी परिधि की संतृप्ति संख्या	बाहरी परिधि पर ऋणाणु संख्या
हाइड्रोजन	२	१ = २—१
फ्लोरीन	८	७ = ८—१
क्लोरीन	८	७ = ८—१

(२) हाइड्रोजन का आयनीकरण विभव (ionisation potential) उसी श्रेणी का है जिस श्रेणी का हैलोजन तत्त्वों का है। क्षार तत्त्वों का आयनीकरण विभव सापेक्षतः बहुत कम है।

तत्त्व	आयनीकरण विभव	
हाइड्रोजन	१३·५४ वोल्ट	
लीथियम		५·३७ वोल्ट
फ्लोरीन	१८·६	
सोडियम		५·१२
क्लोरीन	१३·०	
पोटैसियम		४·३२
ब्रोमीन	११·६४	
रुबीडियम		४·१६

(३) हैलोजन तत्त्वों के समान हाइड्रोजन तत्त्व भी अधातु गैस है। ठोस हाइड्रोजन भी ठोस आयोडीन के समान अधातु है। क्षार तत्त्व तो सभी धातु हैं।

(४) हाइड्रोजन अणु हैलोजन अणुओं के समान ही द्विपरमाणुक (diatomic) हैं अर्थात् इन सब के एक अणु में दो परमाणु हैं :— H_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2। लीथियम, सोडियम, पोटैसियम आदि के अणु एक-परमाणुक हैं। उनके अणुओं के सूत्र Li, Na, K, आदि हैं।

(५) हाइड्रोजन सोडियम के साथ संयुक्त होकर उसी प्रकार हाइड्राइड (Na H) देता है जैसे क्लोरीन आदि क्लोराइड (Na Cl) आदि देते हैं।

(६) हाइड्रोजन कार्बन, सिलीकन और जर्मेनियम के साथ संयुक्त होकर CH_4, $Si\ H_4$, $Ge\ H_4$ के समान यौगिक देता है जिनका गठन $C\ Cl_4$, $Si\ Cl_4$ और $Ge\ Cl_4$ के समान है।

(७) कुछ कार्बनिक यौगिकों में हाइड्रोजन के स्थान पर क्लोरीन आसानी से स्थापित किया जा सकता है और इस दृष्टि से भी क्लोरीन और हाइड्रोजन समान हैं। उदाहरणतः एथेन, $C_2\ H_6$, में क्रमशः एक-एक हाइड्रोजन क्लोरीन द्वारा स्थापित किया जा सकता है, जिससे $C_2\ H_5\ Cl$, $C_2\ H_2\ Cl_4$ आ द यौगिक बनते हैं।

(८) गले हुए लीथियम हाइड्राइड के विद्युत् विच्छेदन से एनोड (धनद्वार) पर हाइड्रोजन गैस उसी प्रकार निकलती है जैसे गले हुए क्लोराइडों के विद्यु त् विच्छेदन से क्लोरीन। इस बात में भी हाइड्रोजन और क्लोरीन समान हैं।

क्षार धातुओं से समानता—(१) यौगिक बनाते समय हाइड्रोजन की विद्यु त्-धनात्मकता उतनी ही प्रबल देखी जाती है जितनी कि सोडियम, पोटैसियम आदि क्षार तत्वों की। क्षार तत्त्व जिस आसानी से क्लोरीन, ब्रोमीन आदि तत्वों से संयुक्त होते हैं, हाइड्रोजन भी उतनी ही आसानी से उन हैलोजन तत्वों से संयुक्त होकर यौगिक बनाता है।

(२) हाइड्रोजन आयन, H^+, क्षार धातुओं की आयनों, Na^+, K^+ के समान हैं। हाइड्रोजन हैलाइड और क्षार धातुओं के हैलाइड दोनों ही प्रबल विद्युत विच्छेद्य हैं, और विलयन में दोनों ही धनात्मक H^+ और Na^+ या K^+ देते हैं।

(३) हाइड्रोजन क्लोराइड का विद्युत् विच्छेदन करते समय हाइड्रोजन

आयन कैथोड (ऋणद्वार) की ओर उसी प्रकार जाता है जिस प्रकार सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन के समय सोडियम आयन जाता है।

(४) यौगिकों में हाइड्रोजन सोडियम आदि क्षार तत्त्वों के समान धनात्मक एक-संयोज्य है।

(५) हाइड्रोजन के परमाणु में एक मात्र ऋणाणु s^1 तल का है। सोडियम आदि परमाणुओं में भी सबसे बाहरी परिधि का ऋणाणु भी s^1 तल का है।

हाइड्रोजन की प्राप्ति

हाइड्रोजन मुख्यतः तीन प्रकार के पदार्थों से प्राप्त किया जा सकता है—पानी से, अम्लों से और क्षारों से। हाइड्रोजन प्राप्त करने की मुख्य विधियाँ भी तीन प्रकार की हैं—(१) विद्युत् विच्छेदन करके, (२) प्रतिक्रिया द्वारा किसी यौगिक के हाइड्रोजन को दूसरे धनात्मक तत्त्व द्वारा स्थापित करके, और (३) जिन यौगिकों में हाइड्रोजन हो, उन्हें गरम करके उनका हाइड्रोजन पृथक् किया जाय।

विद्युत् विच्छेदन विधि—शुद्ध जल में हाइड्रोजन और हाइड्रौक्सील आयन इतनी कम होती है कि इसका विद्युत् विच्छेदन नहीं किया जा सकता, पर यदि पानी में कोई अम्ल, क्षार या लवण घोल लिया जाय, तो विलयन का विद्युत् विच्छेदन आसानी से होता है और इस प्रतिक्रया में ऋणद्वार (कैथोड) पर हाइड्रोजन गैस निकलती है। यह प्रतिक्रिया इस प्रकार है—मानलो कि हम किसी अम्ल जैसे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, HCl, का विद्युत् विच्छेदन कर रहे हैं—

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

हाइड्रोजन आयन ऋणद्वार पर आकर एक ऋणाणु ग्रहण कर लेंगे और आयन से परमाणु बन जायगा—

$$H^+ + \text{ऋ} \rightarrow H$$

यह परमाणु अकेला नहीं रह सकता। हाइड्रोजन के दो परमाणु मिलकर हाइड्रोजन अणु बन जायगा—

$$H + H \rightarrow H_2 \uparrow$$

यह अणु गैस रूप में ऋणद्वार पर निकलने लगेंगे। इस गैस को यहाँ इकट्ठा किया जा सकता है।

अब मान लीजिए कि हम किसी धातु के लवण घोल कर विद्युत् विच्छेदन कर रहे हैं। मान लो कि यह धातु द्विसंयोज्य (Me^{++}) है। इसके क्लोराइड का विलयन आयनित होने पर इस प्रकार आयन देगा—

$$MeCl_2 \rightarrow Me^{++} + 2Cl^-$$

Me^{++} विद्युत्-विच्छेदन के समय ऋणद्वार की ओर जायगी और वहाँ दो ऋणाणु ग्रहण करेगी—

$$Me^{++} + 2\,\text{ऋ} \rightarrow Me$$

इस प्रकार धातु का परमाणु बन गया। यह धातु यदि हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक विद्युत्-धनात्मक है, तो यह पानी के साथ इस प्रकार प्रक्रिया देगी —

$$Me^{++} + 2H_2O \rightarrow Me(OH)_2 + H_2 \uparrow$$

इस प्रकार ऋणद्वार पर हाइड्रोजन निकलेगा।

पर यदि यह धातु हाइड्रोजन की अपेक्षा कम धनात्मक है, तो इसकी पानी पर को प्रतिक्रिया नहीं होगी। यह धातु ऋणद्वार पर संचित हो जायगी। अतः हम इस निश्चय पर पहुँचे कि केवल उन धातुओं के पानी में घोलने से हम विद्युत् विच्छेदन द्वारा हाइड्रोजन प्राप्त कर सकते हैं, जो हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक विद्युत् धनात्मक हैं, जैसे सोडियम, कैलसियम, मेगनीशियम आदि।

सलफ्यूरिक अम्ल के हलके विलयन से—यह विधि बहुत धीरे धीरे हाइड्रोजन देती है क्योंकि हम जानते हैं कि हाइड्रोजन का एक तुल्यांक (११. २ लीटर सामान्य तापक्रम और दाब पर) प्राप्त करने के लिए ९६४९४ कूलम्ब बिजली चाहिए अर्थात् २.२५ एम्पीयर की धारा लगभग १२ घंटे तक काम करे। इस प्रकार हाइड्रोजन प्राप्त करने के लिए बहुधा बुन्सन-वोल्टामीटर काम में लाया जाता है। इसमें ऋणद्वार प्लैटिनम का और धनद्वार ज़िंक एमलगम (यशदसंरस) का होता है। सलफ़्यूरिक अम्ल के विच्छेदन से सलफेट समूह (SO_4^{--}) धनद्वार पर जाता है, और यशद या ज़िंक से यह संयुक्त होकर ज़िंक सलफेट बना देता है। अतः इस ज़िंक एमलगम का परिणाम यह होता है कि धनद्वार पर ऑक्सीजन नहीं निकलता जैसा कि सामान्य रूप से निकलना चाहिये था।

सलफ्यूरिक ऐसिड के विद्युत् विच्छेदन की प्रतिक्रियायें इस प्रकार समझी जा सकती हैं—

(१) आयनीकरण इस प्रकार होता है—

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{--}$$

(२) हाइड्रोजन आयन ऋणद्वार (कैथोड) पर आकर—

$$H^+ + \text{ऋ} \rightarrow H$$
$$H + H \rightarrow H_2 \uparrow$$

इस प्रकार ऋण-द्वार पर हाइड्रोजन निकलता है।

(३) धनद्वार पर सलफेट आयन आतीं हैं, और शेष प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार होती हैं—

$$SO_4^{--} = SO_4 + 2\ \text{ऋ}$$
$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$$
$$O + O = O_2 \uparrow$$

सलफेट आयन ने धनद्वार पर ऋणाणु दे दिए और सलफेट समूह बना। यह फिर पानी के साथ ऑक्सीजन गैस देता है। यह गैस धनद्वार पर इकट्ठा होती है। बुन्सन के वोल्टामीटर में सलफेट मूल और ज़िंक एमलगम में निम्न प्रकार प्रतिक्रिया होती है—

$$SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4$$

अतः इसमें ऑक्सीजन गैस नहीं निकलती।

क्षारों के विद्युत् विच्छेदन से—क्षारों के विलयनों के विद्युत् विच्छेदन

चित्र ४९—बेरीटा के विद्युत् विच्छेदन से हाइड्रोजन

से बहुत शुद्ध हाइड्रोजन मिलता है (सलफ्यूरिक ऐसिड में बहुधा आर्सेनिक की सूक्ष्म मात्रा होती है, जिसके कारण हाइड्रोजन गैस में थोड़ी सी आर्सीन, AsH_3, मिली रहती है)। बेरीटा, $Ba(OH)_2$, का विलयन हाइड्रोजन तैयार करने के लिए बहुत उपयोगी है क्योंकि इसके विलयन में बेरियम कार्बोनेट अविलेय होने के कारण कार्बोनेट नहीं रहता। प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार हैं—

(१) आयनीकरण द्वारा—

$$Ba(OH)_2 = Ba^{++} + 2OH^-$$

(२) ऋण द्वार पर—

$$Ba^{++} + 2\text{ ऋ} = Ba$$

$$Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2\uparrow$$

(३) धन द्वार पर—

$$2OH^- = 2\dot{O}H + 2\text{ ऋ}$$

$$2OH = H_2O + O$$

$$O + O = O_2\uparrow$$

इस प्रकार ऋण द्वार पर हाइड्रोजन और धन द्वार पर ऑक्सीजन निकलता है। ऋण द्वार पर निकला हुआ यह हाइड्रोजन शुद्ध तो होता है, पर शुष्क नहीं होता। अतः कैलसियम क्लोराइड में होकर इसे प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने से इसकी नमी दूर हो जाती है।

कास्टिक सोडा का व्यापार सोडियम क्लोराइड के विलयन के विद्युत् विच्छेदन से किया जाता है। इस विधि में जो सोडियम बनता है वह पानी से प्रतिक्रिया करके हाइड्रोजन और कास्टिक सोडा बनाता है—

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$

हाइड्रोजन बनाने की अन्य विधियाँ—सभी क्षार तत्त्व, जैसे लीथियम, सोडियम, पोटैसियम आदि पानी पर ठंढे तापक्रम पर ही प्रतिक्रिया करके हाइड्रोजन देते हैं। कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम भी और कुछ अंश तक ऐल्यूमीनियम-पारदयुग्म थैलियम और मेगनीशियम भी ऐसा ही करते हैं।

प्रयोगशालाओं में ठंढे पानी से हाइड्रोजन बनाने के लिये सोडियम का बहुधा प्रयोग किया जाता है। प्रतिक्रिया बड़ी उग्रता से होती है, अतः हाइड्रोजन अधिकमात्रा में इस विधि से बनाने में दुर्घटनायें हो सकती हैं। यदि शुद्ध हाइड्रोजन बनाना हो तो सोडियम धातु पर भाप प्रवाहित करनी चाहिए—

चित्र ४३—सोडियम पर पानी का प्रभाव

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

सीसा और सोडियम के संकर धातु और सोडियम-पारद युग्म भी इस काम के लिए अच्छे हैं। इस प्रकार के धातु-संकरों का प्रभाव पानी पर उग्र नहीं होता है। पानी पर पोटैसियम की बहुत ही उग्र प्रतिक्रिया होती है। कैलसियम क्योंकि पानी में बैठ जाता है, इसलिए उसकी प्रतिक्रिया धीरे धीरे और नियंत्रित रूप से होती है। कैलसियम के प्रभाव से जो हाइड्रोजन बनता है वह शुद्ध नहीं होता क्योंकि बाज़ारू कैलसियम में थोड़ा सा अंश कार्बाइड का भी होता है।

भाप और तप्त धातुओं की प्रतिक्रिया से—कुछ धातु ऐसी हैं कि यदि उन्हें खूब गरम कर लिया जाय और फिर उन पर पानी की भाप प्रवाहित की जाय, तो पानी का ऑक्सीजन ग्रहण करके वे धातुयें स्वयं ऑक्साइड बन जाती हैं, और भाप में से हाइड्रोजन मुक्त हो जाता है। भाप का सभी प्लैटिनम धातुओं (ऑसमियम को छोड़कर), सोना, चाँदी और पारे पर किसी भी तापक्रम पर प्रभाव नहीं होता है। ताँबा और सीसा केवल श्वेत तापक्रम पर ही प्रतिक्रिया करते हैं। शेष धातुयें रक्त-ताप पर या इससे कम श्रेणी के ताप पर ही प्रतिक्रिया करती हैं।

भाप के साथ प्रतिक्रिया करनेवाली मुख्य धातुयें जस्ता, लोहा और मेगनीशियम हैं। उन स्थानों में जहाँ बिजली से हाइड्रोजन नहीं बनाया जा

चित्र ४४—लोहे पर भाप के प्रभाव से हाइड्रोजन बनाना

सकता है, आज भी लोहे और भाप की प्रतिक्रिया से हाइड्रोजन बनाते हैं। लोहे को इतना गरम कर लेते हैं कि वह लाल हो उठे और फिर उस पर पानी की भाप प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने से लोहे से फैरसोफेरिक ऑक्साइड बन जाता है और हाइड्रोजन मुक्त हो जाता है।

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

व्यापार में इस फेरसोफेरिक ऑक्साइड पर "वाटर गैस" जो, हाइड्रोजन और कार्बन मोनौक्साइड का मिश्रण है, प्रवाहित करते हैं। इस विधि से लोहे का ऑक्साइड लोहे में परिणत हो जाता है।

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 4CO \rightleftharpoons 3Fe + 4CO$$

इस प्रकार शुद्ध किए हुए लोहे का फिर हाइड्रोजन बनाने में उपयोग किया जा सकता है। इस व्यापारिक विधि में इस प्रकार लोहा बिना खर्च किए ही पानी से हाइड्रोजन तैयार हो जाता है। हाँ, कोक का खर्चा अवश्य होता है जिससे "वाटर गैस" बनाई जाती है।

मेगनीशियम बड़ी दीप्ति के साथ भाप में जलता है। इस प्रतिक्रिया में मेगनीशियम ऑक्साइड और हाइड्रोजन बनते हैं।

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

मेगनीशियम धातु मूल्यवान् होने के कारण इस विधि का व्यापार में कोई उपयोग नहीं है।

वाटर गैस द्वारा हाइड्रोजन बनाना—भाप को जब रक्त तप्त या श्वेत-तप्त कोक पर प्रवाहित करते हैं तो प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है—

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 — २९ \text{ कलारी}।$$

इस प्रतिक्रिया में ताप का शोषण होता है, अतः कोक इतना ठंढा हो जाता है कि प्रतिक्रिया आगे रुक जाती है। ऐसा होने पर कोक में हवा फिर धौंकी जाती है, जिससे कोक गरम हो उठता है, और इसकी फिर भाप द्वारा प्रतिक्रिया की जा सकती है। इस प्रकार बारी बारी से भाप और हवा कोक में प्रवाहित करते रहने पर हाइड्रोजन तैयार किया जा सकता है।

इस विधि से जो गैस मिश्रण बनता है उसमें ५०% हाइड्रोजन, ४३% कार्बन एकौक्साइड, ४% कार्बन द्विऑक्साइड, २% नाइट्रोजन और १% और गैसें होती हैं। इस मिश्रण में से बहुत कुछ शुद्ध हाइड्रोजन प्राप्त करने की दो विधियाँ हैं—

(१) मिश्रण गैस में भाप मिला कर उसे निकेल, लोह या क्रोमियम लवणों के समान उत्प्रेरकों पर प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने से कार्बन एकौक्साइड कार्बन द्विऑक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$CO + H_2 + H_2O = 2H_2 + CO_2$$

इन गैसों के मिश्रण को दाब पर पानी में होकर प्रवाहित किया जाता है। ऐसा करने से कार्बन द्विऑक्साइड पानी में घुल जाती है और हाइड्रोजन बच रहता है।

(२) दूसरी विधि लिंडे-कैरो (Lindo-Caro) की है। दोनों गैसों में से द्विऑक्साइड की अपेक्षा हाइड्रोजन लगभग ८०° श नीचे तापक्रम पर द्रवीभूत होता है। इस प्रकार द्विऑक्साइड पहले द्रवीभूत करके पृथक् करली जाती है, और शुद्ध हाइड्रोजन बच रहता है।

अम्लों और धातुओं की प्रतिक्रिया से हाइड्रोजन—अनेक अम्ल धातुओं के संसर्ग से हाइड्रोजन देते हैं। जो अम्ल निर्बल होते हैं, उनमें

हाइड्रोजन आयन की मात्रा कम होती है। और वे धीरे धीरे हाइड्रोजन देते हैं। नाइट्रिक अम्ल के समान उपचयन करने वाले अम्लो का ऑक्सीजन मुक्त हाइड्रोजन से तत्काल संयुक्त होकर पानी दे देता है। जो धातुयें हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक विद्युत्-धनात्मक हैं, वे ही अम्लों में से हाइड्रोजन मुक्त करा सकती हैं, पर जो धातुयें हाइड्रोजन से कम विद्युत् धनात्मक हैं वे हाइड्रोजन नहीं दिला सकतीं। इस प्रकार तांबा, पारा और राजसी धातुयें अम्लों के संसर्ग से हाइड्रोजन नहीं देतीं। सीसा की प्रतिक्रिया बहुत धीरे धीरे होती है। अम्लों से हाइड्रोजन मुक्त कराने में जस्ता, मेगनीशियम और लोहा सब से अधिक उपयोगी हैं। मेगनीशियम के संसर्ग से सब से अधिक शुद्ध गैस मिलती है, पर यह खर्चीला अधिक है।

बाजारू लोहे में कार्बाइड, सिलीसाइड आदि के अंश होते हैं, अतः लोहे और अम्लों की प्रतिक्रिया से जो हाइड्रोजन बनता है वह बहुत अशुद्ध होता है। कुछ दिनों पहले इस विधि से बनाए गए हाइड्रोजन का उपयोग गुब्बारों में विशेष किया जाता था। गैस बनाने की प्रतिक्रिया इस प्रकार थी—

$$Fe + H_2SO_4 \rightleftharpoons FeSO_4 + H_2$$

प्रयोगशालाओं में जस्ता और गन्धक के हलके तेज़ाब (१:८) से हाइड्रोजन बनाया जाता है। किप-उपकरण में भी इस विधि का प्रयोग बड़ी सरलता से किया जा सकता है। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

चित्र ४५ यशद और सलफ्यूरिक ऐसिड से हाइड्रोजन

इस प्रकार प्राप्त गैस में निम्न अशुद्धियाँ होती हैं—गन्धक, आर्सेनिक, ऐण्टिमनी, कार्बन, फॉसफोरस और सिलिकन के हाइड्राइड—H_2S, AsH_3, SbH_3, C_2H_2, PH_3, SiH_4। इसे शुद्ध करना हो तो इसे पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन में, पहले प्रवाहित करो, और फिर सिलवर

नाइट्रेट के विलयन में, और अन्त में शुद्ध कैलसियम क्लोराइड में होकर प्रवाहित करके सुखा लो। हाइड्रोजन गैस पानी या पारे के ऊपर इकट्ठी की जा सकती है।

धातु और क्षारों की प्रतिक्रिया से हाइड्रोजन—बहुधा जस्ता, ऐल्यूमीनियम, वंग और सिलिकन धातुयें कास्टिक सोडा के संसर्ग से हाइड्रोजन देती हैं। कास्टिक सोडा के सान्द्र विलयन को गरम कर लेना चाहिए। ऐल्यूमीनियम से बहुत शुद्ध हाइड्रोजन मिलता है। प्रतिक्रिया में सोडियम ज़िंकेट, ऐल्यूमिनेट, स्टैनाइट, या सिलिकेट बनते हैं।

$$2\ NaOH + Zn = Na_2ZnO_2 + H_2$$
$$2\ NaOH + 2Al + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2$$
$$2\ NaOH + Sn = Na_2SnO_2 + H_2$$
$$2\ NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2\ H_2$$

जस्ता और गन्धक के तेज़ाब से प्रतिक्रिया शीघ्र होती है पर जस्ता और कास्टिक सोडा से बहुत ही धीरे धीरे। अतः इस धातु क्षार विधि का उपयोग हाइड्रोजन बनाने में शायद ही कहीं किया जाता हो।

हाइड्राइडों से हाइड्रोजन—कैलसियम हाइड्राइड, पानी के संसर्ग से हाइड्रोजन गैस आसानी से देता है। १ ग्राम हाइड्राइड से एक लीटर से अधिक गैस मिलेगी—

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

कैलसियम हाइड्राइड को इस उपयोग के कारण हाइड्रोलिथ (hydrolith) कहते हैं। जैसे कैलसियम कार्बाइड एसीटिलीन गैस बनाने में सुविधाजनक है उसी प्रकार हाइड्रोलिथ गुब्बारों के लिए हाइड्रोजन बनाने में सुविधाजनक है।

सोडियम फॉर्मेट को गरम करके भी हाइड्रोजन बना सकते हैं। फॉर्मेट से ऑक्ज़लेट बन जाता है।

$$2\ HCOONa = (COONa)_2 + H_2$$

हाइड्रोजन के गुण—हाइड्रोजन नीरंग निर्गन्ध और निःस्वाद गैस है। यह स्वयं ज्वलनशील है, पर ज्वलनशीलता का पोषक नहीं है। हवा में जलने पर यह पानी और क्लोरीन में जलने पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिक बनाता है। यह विषैला नहीं है और न जीवन का पोषक ही। ढलवाँ लोहा से बने

हाइड्रोजन में आर्सीन होती है, और इसलिए यह विषैला हो जाता है। हाइड्रोजन सबसे हलकी गैस है। हवा की अपेक्षा इसका घनत्व ०·०६९, और पानी की अपेक्षा इसका घनत्व ०·००००८९९ (सा० ता० दा० पर) है।

हाइड्रोजन का द्रवीभूत करना साधारण बात नहीं है, जब तक इसे —२०५° श तक ठंढा न कर लिया जाय। यह साधारण यंत्रों से द्रवीभूत नहीं किया जा सकता क्योंकि —२०५° के ऊपर के तापक्रम पर जूल-थामसन प्रभाव धनात्मक है अर्थात् गैस के प्रसारण में (यदि कोई कार्य न कराया जाय) गरमी शोषित नहीं होती प्रत्युत विसर्जित होती है। —२०५° के नीचे के तापक्रमों पर जूल-थामसन प्रभाव ऋणात्मक है। द्रव हाइड्रोजन का क्थनांक —२५२·५° है और यह द्रव —२५७° पर जमता है। ठोस हाइड्रोजन क्षार तत्वों के समान धातु नहीं है। द्रव हाइड्रोजन का घनत्व ०·०७ है। इतना कम घनत्व और किसी द्रव का नहीं देखा गया।

हाइड्रोजन गैस पानी में बहुत कम घुलती है, ०° श पर १०० आयतन में केवल २ आयतन।

हाइड्रोजन द्वारा रासायनिक प्रतिक्रियायें—हाइड्रोजन हवा या ऑक्सीजन में नीरंग ज्वाला से जलता है। यदि जेट काँच का हो तो ज्वाला पीली होगी, साधारण तापक्रम पर हाइड्रोजन और ऑक्सीजन की प्रतिक्रिया बहुत धीरे धीरे होती है, १८०° पर कुछ अधिक और ५५०° पर विस्फोट के साथ।

$$2H_2 + O = 2H_2O$$

बिलकुल शुष्क कर लेने पर दोनों गैसें ६००° पर भी प्रतिकृत नहीं होतीं

यदि प्लैटिनम-श्याम, या पैलेडियम-श्याम का उपयोग उत्प्रेरकों के रूप में किया जाय तो कमरे के साधारण तापक्रम पर ही हाइड्रोजन ऑक्सीजन से संयुक्त होने लगेगा। इस संयोग में इतनी गरमी उत्पन्न होगी कि गैसें जल उठेंगी।

हाइड्रोजन फ्लोरीन से तत्काल विस्फोट के साथ संयुक्त हो जाता है, यह प्रतिक्रिया अंधेरे में भी शीघ्रता से होती है।

$$H_2 + F_2 = 2HF$$

सूर्य्य के प्रकाश में हाइड्रोजन क्लोरीन से भी कमरे के तापक्रम पर विस्फोट

के साथ संयुक्त होता है। प्रकाश के अभाव में यही प्रतिक्रिया ४००° के ऊपर होती है।

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

ब्रोमीन और हाइड्रोजन में संयोग ४००° से ऊपर के तापक्रम पर ही होता है। प्लैटिनम उत्प्रेरक की उपस्थिति में प्रतिक्रिया शीघ्र होती है।

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

हाइड्रोजन और आयोडीन का संयोग उत्क्रमणीय (reversible) प्रतिक्रिया है और यह संयोग ४००° से ऊपर ही होता है।

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

यह प्रतिक्रिया साधारणतः बड़ी धीमी है पर प्लैटिनम-श्याम की उपस्थिति में इसका वेग बहुत बढ़ जाता है। हाइड्रोजन नाइट्रोजन से संयुक्त होकर अमोनिया बनाता है, तापक्रम २००° से अधिक होना चाहिए। यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है।

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

साधारणतः इस संयोग में अमोनिया बहुत कम बनती है। दाब बढ़ाने पर इसकी मात्रा अधिक हो जाती है। उत्प्रेरकों की अनुपस्थिति में भी इस प्रतिक्रिया का वेग बहुत ही धीमा हो जाता है।

हाइड्रोजन गन्धक, सेलीनियम और टेलूरियम से भी सीधे ही संयुक्त होता है। तापक्रम २५०° से ४००° तक होना चाहिए। प्रतिक्रिया में H_2S, H_2Se और H_2Te बनते हैं। यह प्रतिक्रिया भी उत्क्रमणीय है—

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$

कार्बन विद्युत्-चाप के भीतर यदि हाइड्रोजन प्रवाहित किया जाय तो एसिटिलीन, C_2H_2, गैस बनती है।

धातुओं के साथ प्रतिक्रियायें— साधारणतया हाइड्रोजन धातुओं से प्रतिकृत नहीं होता और पार्थिव क्षार धातुयें हाइड्राइड अवश्य बनाती हैं जैसे सोडियम हाइड्राइड NaH; कैलसियम हाइड्राइड CaH_2, आदि।

कुछ धातुओं में हाइड्रोजन शोषण करने की अच्छी क्षमता होती है, जैसे प्लैटिनम, पैलेडियम, आदि। स्पञ्जी प्लैटिनम ११० आयतन, पैलेडियम ८५०

आयतन, कोबल्ट ६०-१९३ आयतन और लोहा ०·४-१९·२ आयतन हाइड्रोजन को सोखता है। गैसों का यह शोषण रासायनिक संयोग नहीं है। पृष्ठतल पर धातु और गैस के अणुओं में एक प्रकार की विद्युत् युग्मता बन जाती है जिसके कारण गैस धातु के पृष्ठ पर आबद्ध हो जाती है।

हाइड्रोजन के अपचायक गुण—ठंडे तापक्रम और साधारण दाब पर हाइड्रोजन की यौगिकों से प्रतिक्रिया बहुत धीमी होती है। सिलवर नाइट्रेट और अन्य राजसी धातुओं के यौगिकों के विलयन में यदि हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाय तो धातु अवक्षिप्त हो जाती है।

$$2AgNO_3 + H_2 = 2Ag \downarrow + 2HNO_3$$

ऐसी धातुओं के ऑक्साइड जो हाइड्रोजन की अपेक्षा कम विद्युत धनात्मक हों, हाइड्रोजन के संयोग में १००° से ऊपर के तापक्रमों पर अपचित हो जाते हैं। ताँबे के ऑक्साइड का अपचयन ९०° पर आरंभ होता है और २००° के ऊपर यह प्रतिक्रिया शीघ्रता से होती है।

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

लोहे के ऑक्साइड Fe_2O_3, का अपचयन क्रमशः कई श्रेणियों में होता है (२२०°—३००°)—

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$$
$$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O$$
$$FeO + H_2 = Fe + H_2O$$

सोडियम ऑक्साइड, कैलसियम ऑक्साइड, ज़िंक और ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड हाइड्रोजन गैस से अपचित नहीं होते।

बहुत से क्लोराइड भी जैसे सिलवर क्लोराइड हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम किये जाने पर धातु और हाइड्रोजन क्लोराइड में परिणत हो जाते हैं।

$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl$$

नवजात हाइड्रोजन—साधारण हाइड्रोजन गैस इतनी क्रियाशील नहीं है जितना कि नवजात (nascent) हाइड्रोजन। किसी प्रतिक्रिया में नया नया पैदा हाइड्रोजन बहुत ही क्रियाशील होता है। जस्ता और अम्ल से निकलता हुआ हाइड्रोजन विलयन में से बाहर आने से पहले ही यदि यौगिकों से प्रतिकृत क्रिया जाय तो क्रिया आसानी से होगी। उदाहरणतः पोटैसियम क्लोरेट के

विलयन में यदि हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाय तो कुछ प्रभाव नहीं होता, पर यदि इसके विलयन में ही हाइड्रोजन तैयार किया जाय (जस्ता और अम्ल डाल कर), तो क्लोरेट से क्लोराइड बन जाता है—

$$KClO_3 + 6H = KCl + 3H_2O$$

फेरिक क्लोराइड नवजात हाइड्रोजन के साथ फेरस क्लोराइड देता है—

$$FeCl_3 + H = FeCl_2 + HCl$$

नवजात हाइड्रोजन की क्रियाशीलता इसकी परमाणविक प्रकृति (H) के कारण है। हाइड्रोजन गैस की प्रकृति आणविक (H_2) है। पर यह भी ध्यान रखने की बात है कि सभी नवजात हाइड्रोजन एक से क्रियाशील नहीं होते। जस्ता और गंधक के अम्ल से निकला नवजात हाइड्रोजन पोटैसियम क्लोरेट से क्लोराइड देगा पर सोडियम एमलगम से उत्पन्न नवजात हाइड्रोजन इस प्रतिक्रिया में सफल नहीं होता है। विद्युत् विच्छेदन से बने नवजात हाइड्रोजन की प्रतिक्रियायें उन धातुओं पर भी निर्भर होती हैं जिनके ऋणद्वार (कैथोड) बनते हैं। अतः यह निश्चयपूर्वक नहीं कहा जा सकता कि नवजात हाइड्रोजन की क्रियाशीलता एक मात्र उनकी परमाणविक प्रकृति पर निर्भर है। ऐसा भी संभव है कि हाइड्रोजन उत्पन्न होते समय जो शक्ति विसर्जित होती है वह हाइड्रोजन के अणु के साथ लिप्त होकर इसे सचेष्ट बना देती है—

$$Zn + H_2SO_4 = Zn\ SO_4 + 2H + \text{ऋ}$$

$$2H \xrightarrow{\text{ऋ}} H_2 \xrightarrow{\text{ऋ}} H_2^+$$

अतः नवजात हाइड्रोजन की क्रियाशीलता न केवल परमाणविक प्रवृत्ति के कारण है, यह अणुओं को सकृत (activated) स्थिति पर भी निर्भर है।

अधिशोषित हाइड्रोजन (Adsorbed hydrogen)—हम यह कह चुके हैं कि प्लैटिनम-श्याम या पैलेडियम-श्याम के पृष्ठ तल पर हाइड्रोजन समुचित मात्रा में शोषित होता है। पृष्ठ तलों पर जो शोषण होते हैं उन्हें अधिकतर अधिशोषण (adsorption) कहते हैं। अधिशोषण क्यों होता है इसका उल्लेख पीछे किया जा चुका है। अधिशोषित हाइड्रोजन साधारण हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक क्रियाशील होता है, और इसी आधार पर

प्लैटिनम-श्याम के समान पदार्थों के उत्प्रेरक गुणों की मीमांसा की जा सकती है। लैंग्म्योर (Langmuir) ने इस विषय का विस्तार से अध्ययन किया है। उसका विचार है कि वह हाइड्रोजन जो प्लैटिनम द्वारा शोषित होता है, अथवा जो रक्त-तप्त प्लैटिनम के आरपार प्रविष्ट हो सकता है, अधिकांशतः परमाणविक स्थिति में होता है।

$$H_2 \rightarrow 2H$$

संभवतः नवजात हाइड्रोजन के समान इसके कुछ अणु सक्रुत अवस्था (H_2^{++}) में भी हों। धातुओं के पृष्ठ तल पर कुछ अवशिष्ट (residual valency) रह जाती हैं जिसके आधार पर अधिशोषण होता है।

```
                                     H     H     H    H
   :     :     :     :               :     :     :    :
...Pt—Pt—Pt—Pt...              H...Pt—Pt—Pt—Pt...H
   |     |     |     |                 |     |     |    |
 . Pt—Pt—Pt—Pt...              H...Pt—Pt—Pt—Pt...H
   |     |     |     |                 |     |     |    |
...Pt—Pt—Pt—Pt...              H...Pt—Pt—Pt—Pt...H
   :     :     :     :               :     :     :    :
                                     H     H     H    H
```

प्लैटिनम पृष्ठ पर अवशिष्ट संयोज्यतायें

अवशिष्ट संयोज्यताओं द्वारा हाइड्रोजन का अधिशोषण

परमाणविक हाइड्रोजन—आजकल परमाणविक या क्रियाशील (atomic or active) हाइड्रोजन शब्द का प्रयोग उस हाइड्रोजन के सम्बन्ध में होता है जिसका वुड (Wood) ने सन् १९२० में अध्ययन किया था। वह लम्बी पतली शून्य नली में हाइड्रोजन के रश्मिचित्र की गवेषणा कर रहा था। गैस का दाब आधा मिलीमीटर था, और बिजली की आवर्त्त धारा इसमें प्रवाहित हो रही थी। विसर्ग (discharge) के समय आणविक हाइड्रोजन परमाणविक स्थिति में परिवर्त्तित हो गया। वुड ने यह भी देखा कि यदि कोई धात्विक ऑक्साइड विसर्ग नली में रख दिया जाय तो उसका अवकरण भी हो जाता है, और तीव्र दीप्ति प्रकट होती है। यह क्रियाशील हाइड्रोजन पारे के पृष्ठ पर भी दीप्ति प्रदर्शित करता है।

संभवतः पारे का कोई हाइड्राइड बनता हो। विसर्ग नली में यदि ऑक्सीजन रक्खा जाय तो पहले हाइड्रोजन परौक्साइड बनता है जो बाद को पानी और ऑक्सीजन में विभाजित हो जाता है—

$$2H + O_2 \rightarrow H_2O_2.$$
$$2H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$$

यह क्रियाशील हाइड्रोजन कार्बन एकौक्साइड के साथ फॉर्मेलडीहाइड देता है।

$$CO + 2\,H \rightarrow HCHO$$

यह एसिटिलीन गैस को अपचित करके एथेन में परिणत कर देता है।

$$C_2H_2 + 4H = C_2H_6$$

इस प्रकार गन्धक, फॉसफ़ोरस और आर्सेनिक के साथ यह संयुक्त होकर H_2S, PH_3 और AsH_3 देता है पर यह नाइट्रोजन के साथ अमोनिया नहीं देता।

इस क्रियाशील परमाणविक हाइड्रोजन का जीवनकाल केवल $\frac{1}{3}$ सैकंड है, यद्यपि कुछ लोगों का कहना है कि यह १० सैकंड तक भी स्थायी रक्खा जा सकता है। विद्युत् विभव को नियंत्रित करके यह शुद्धावस्था में विसर्ग नली के मध्य भाग की ओर लाया जा सकता है। बौनहौफ़र (Bonhoeffer) और उसके सहायकों ने इस क्रियाशील हाइड्रोजन की रासायनिक प्रतिक्रियाओं का अच्छा अध्ययन किया है।

लैंगम्योर का परमाणविक हाइड्रोजन—१९१२ में लैंगम्योर ने यह दिखाया कि यदि टंग्सटन का तार कम दाब की हाइड्रोजन गैस में बिजली की धारा द्वारा गरम किया जाय, तो जो हाइड्रोजन तार के संपर्क में आता है, वह परमाणविक स्थिति में परिणत हो जाता है ($H_2 \rightarrow 2H$) और प्रतिक्रिया में प्रति ग्राम अणु के लिए १०० बृहत् केलारी ताप शोषित होता है। टंग्सटन चाप हाइड्रोजन में उत्पन्न किया जाय तो उस समय भी इसी प्रकार का परमाणविक हाइड्रोजन बनता है। चाप में आणविक हाइड्रोजन का जेट प्रवाहित करके परमाणविक हाइड्रोजन स्थानान्तरित किया जा सकता है। आणविक और परमाणविक हाइड्रोजन के संपर्क से प्रबल दीप्ति प्रकट होती है। इस प्रक्रिया में परमाणविक हाइड्रोजन आणविक हाइड्रोजन में परिणत हो जाता है—

चित्र ४६—परमाणविक हाइड्रोजन से धातुओं की जुड़ाई

$$2H \rightarrow H_2$$

वैंकटरमिया का क्रियाशील हाइड्रोजन—सन १६२२ में वैंकटरमिया ने एक प्रकार का क्रियाशील हाइड्रोजन हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के विद्युत् विच्छेदन से तैयार किया। इस प्रयोग में उसने एक प्लैटिनम नली का उपयोग किया था, जिसमें बहुत से छोटे छोटे छेद कर लिए गए थे। ३-५ एम्पीयर धारा से काम लिया गया। जिस समय विद्युत् विच्छेदन हो रहा था उसने प्लैटिनम नली के भीतर संकुचित नाइट्रोजन गैस यह देखने के लिए प्रवाहित की कि यह क्रियाशील हाइड्रोजन से संयुक्त होकर अमोनिया बनाती है या नहीं। उसे विलयन में अमोनिया की विद्यमानता का पुष्ट प्रमाण मिला। प्लैटिनम नली के स्थान पर लोहे की नली का उपयोग विद्युत् द्वार के लिए किया जा सकता है। यह क्रियाशील हाइड्रोजन गन्धक के साथ हाइड्रोजन सलफाइड भी देता है।

आर्थो और पैरा हाइड्रोजन—बौनहौफ़र (Bonhoeffer) और हार्टेक (Harteck) ने अपनी भौतिक मापों से यह सिद्ध कर दिया कि साधारण हाइड्रोजन वस्तुतः दो प्रकार के हाइड्रोजनों का मिश्रण है। साधारण तापक्रम पर इन आर्थो और पैरा हाइड्रोजनों का अनुपात साधारण हाइड्रोजन में ३ : १ का है, पर जैसे जैसे तापक्रम कम होता जाता है, आर्थो हाइड्रोजन की मात्रा कम होती जाती है और पैरा हाइड्रोजन की मात्रा बढ़ती जाती है।

द्रव वायु के तापक्रम पर यह अनुपात १ : १ हो जाता है। २०.४° परम तापक्रम पर लगभग सभी हाइड्रोजन पैरा होता है। औैर्थो हाइड्रोजन अधिक स्थायी है, और पैरा हाइड्रोजन की प्रकृति सदा औैर्थो में बदलते रहने की होती है। साधारण तापक्रम पर पैरा हाइड्रोजन लगभग एक सप्ताह तक काँच के बर्तनों में रक्खा जा सकता है, पर प्लैटिनीकृत एसबेस्टस के संपर्क में आते ही यह तत्काल औैर्थो में बदल जाता है। द्रव वायु के तापक्रम पर कोयला लगभग सम्पूर्णतः पैरा हाइड्रोजन का शोषण कर लेता है, और इस प्रकार औैर्थो हाइड्रोजन को पैरा से अलग कर सकते हैं। दोनों प्रकार के हाइड्रोजनों के द्रवणांक और वाष्प दाब नीचे दिए जाते हैं। दोनों के त्रिक् बिन्दु (triple points) भी कुछ भिन्न हैं।

	द्रवणांक (६७० मि० मी० दाब पर)	वाष्प दाब २०° ३६° पर	त्रिक् बिन्दु
साधारण हाइड्रोजन	२०° ३६° A	७६० मि० मी०	१३.६५° A
औैर्थो ,,	—	७५१ ,,	—
पैरा ,,	२०. २६°	७८७ ,,	१३.८३° A

वस्तुतः हाइड्रोजन के अणु में इसके दो परमाणु हैं, अर्थात् दो धनात्मक प्रोटोन केन्द्र और दो ऋणाणु हैं। यह स्पष्टतः संभव है कि दो प्रोटोनों से बना हुआ हाइड्रोजन अणु दो प्रकार का हो। एक में तो दोनों प्रोटोनों का नर्त्तन (spin) एक ही दिशा में हो (अर्थात् दोनों एक ही दिशा में नाचते हों) और दूसरे प्रकार के अणु में दोनों प्रोटोन एक दूसरे से भिन्न दिशा में घूमते हों। जब नर्त्तन एक ही दिशा के होते हैं, तो औैर्थो हाइड्रोजन कहलाता है, और जब भिन्न दिशा के तो पैरा हाइड्रोजन।

पैरा हाइड्रोजन का अणु हाइड्रोजन परमाणु के संघर्ष से औैर्थो हाइड्रोजन में निम्न प्रकार परिणत होता है—

$$H + \text{पैरा } H_2 \rightleftharpoons \text{औैर्थो } H_2 + H$$
$$\uparrow \quad \uparrow\downarrow \qquad \uparrow\uparrow \qquad \downarrow$$

पानी

बहुत दिनों तक सभी प्राचीन देशों में पानी को एक तत्त्व माना जाता रहा है। डाल्टन की सूची में भी पानी को तत्त्वों के साथ रक्खा गया

था। सन् १७७६ में मेकर (Macquer) ने पहली बार यह देखा कि हाइड्रोजन के जलने पर उसकी ज्वाला से ठंढे बर्तन पर पानी की बूँदें जमा हो

चित्र ४९—जॉसेफ़ प्रीस्टले

जाती हैं। सन् १७८१ में प्रीस्टले (Priestley) ने यह देखा कि "ज्वलनशील वायु" और "फ्लॉजिस्टन रहित वायु" (ये नाम क्रमशः हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के थे) जब विद्युत् चिनगारी द्वारा बन्द बर्तन में संयुक्त किए जाते हैं, तो पानी की बूँदें बर्तन पर जमा हो जाती हैं।

इसी प्रकार सन् १७८९ में वान ट्रूस्टविक (van Troostwijk) और डाइमन (Deiman) ने यह देखा कि घर्षण मशीन से यदि बिजली पानी में होकर प्रवाहित की जाय तो गैस के बुलबुले निकलते हैं। प्रीस्टले के प्रयोग विस्तार से बाद को हेनरी केवेण्डिश (Henry Cavendish)

ने किए। उसने बन्द बर्तन में हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के मिश्रण का विस्फोट किया। केवेण्डिश ने इन प्रयोगों द्वारा स्पष्ट सिद्ध कर दिया कि पानी दो गैसों के संयोग से मिल कर बना है—हाइड्रोजन और ऑक्सीजन से। आयतन की दृष्टि से इन दोनों गैसों का अनुपात २:१ है। सन् १८०० में निकल्सन और कार्लाइल (Nicholson and Carlyle) ने पानी के विद्युत् विच्छेदन द्वारा निकली दोनों गैसों का आयतन नाप कर इस अनुपात का समर्थन किया। भार की दृष्टि से हाइड्रोजन का १ भाग ऑक्सीजन के ८ भाग से संयुक्त होकर ९ भाग पानी बनता है। इस अनुपात की पुष्टि ड्यूमा (Dumas) के प्रयोगों से भली प्रकार होती है जो उसने १८४२ में किए थे। इन प्रयोगों में जस्ता और गन्धक के तेज़ाब से उत्पन्न हाइड्रोजन को कई चूल्हाकार नलियों (U-tubes) में से प्रवाहित करके जिनमें क्रमशः लेड नाइट्रेट, सिलवर नाइट्रेट, पोटैसियम हाइड्रौक्साइड, और फॉसफोरस पंचौक्साइड था, शुद्ध किया गया। इसके बाद इस शुद्ध और शुष्क हाइड्रोजन को तप्त ताँबे के ऑक्साइड पर से प्रवाहित किया।

$$H_2 + CuO = Cu + H_2O$$

हाइड्रोजन और कॉपर ऑक्साइड की प्रतिक्रिया से जो पानी बना उसे फॉसफोरस पञ्चौक्साइड से भरे बल्ब में शोषित किया गया। कॉपर ऑक्साइड की तौल में इस प्रकार जो अन्तर आया उससे ऑक्सीजन की मात्रा पता चली, और फॉसफोरस पञ्चौक्साइड के बल्ब में जो भार वृद्धि हुई उससे कितना पानी बना, यह पता चला। १९ प्रयोगों के फलस्वरूप निम्न औसत परिणाम मिला—

कॉपर ऑक्साइड द्वारा दिया गया ऑक्सीजन = ४४·२२ ग्राम
पानी बना = ४९·७६ ग्राम

∴ पानी में हाइड्रोजन की मात्रा = ५·५४ ग्राम
अतः पानी में ऑक्सीजन की तौल : हाइड्रोजन की तौल = ४४·२२ : ५·५४
= ७·९८ : १

इस प्रकार ड्यूमा ने सिद्ध कर दिया कि पानी में तौल के हिसाब से ८ भाग ऑक्सीजन और १ भाग हाइड्रोजन हैं।

बाद को ऐवोगैड्रो और कैनिज़रो (Avogadro and Cannizzaro), एवं गरहर्ट (Gerhardt) ने परमाणुओं और अणुओं के भेद को जब

ठीक-ठीक जान लिया तो यह स्पष्ट हो गया कि पानी में दो परमाणु हाइड्रोजन के और एक परमाणु ऑक्सीजन का है, अतः इसका सूत्र, H_2O, है—

$$\begin{matrix} H \diagdown \\ \quad\ O \\ H \diagup \end{matrix}$$

वस्तुतः H_2O सूत्र तो भाप में स्थित पानी का है। द्रव और ठोस अवस्था में स्थित पानी का सूत्र इसी का कोई गुणित है। रामन् प्रभाव (Raman Effect) और रश्मिचित्र के परिणामों से यह सिद्ध हो चुका है कि द्रव पानी में और ठोस बरफ में कुछ अणु H_2O होते हैं, पर कुछ $(H_2O)_2$ और $(H_2O)_3$ भी होते हैं। इनको निम्न प्रकार चित्रित किया जाता है—

इस प्रकार के गुणित अणुओं को सम्बद्ध अणु (associated molecules) कहते हैं। पानी में सम्बद्ध अणु हैं, इसकी पुष्टि निम्न आधार पर भी की जाती है—(१) क्थनांक के ठीक ऊपर भाप का अपवाद-स्वरूप बहुत अधिक घनत्व होता है। (२) पानी १००° पर उबलता है, इसके समान के यौगिक H_2S को और भी ऊँचे तापक्रम पर उबलना चाहिए, पर उसका क्थनांक—६१° श ही है। (३) पैराकोर (परायतनिक) मान से भी यही पुष्ट होता है। (४) पानी की अनेक अपवाद-स्वरूप विशेषतायें भी इसी की द्योतक हैं।

पानी के भौतिक गुण—पानी सामान्य द्रव पदार्थ है जिससे सभी

परिचित हैं। यह बहुत न्यून मात्रा में ही हाइड्रोजन आयन (H^+) और हाइड्रौक्सील आयन (OH^-) में विभाजित रहता है।

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

इसका आयनिक विघटनांक $१०^{-१३.८}$ अथवा $१०^{-१४}$ के लगभग है। शुद्ध जल निर्गन्ध, निस्स्वाद और नीरंग द्रव होता है। इसकी माध्यम संख्या (dielectric constant) ८१ है और इस संख्या के अधिक होने के कारण ही पानी में घुले हुए लवणों का इतना अधिक आयनीकरण (ionisation) होना संभव हुआ है। दूसरे विलायकों की माध्यम संख्या कहीं कम है, इसीलिए उनमें लवण बहुत कम आयनित होते हैं।

पानी का अधिकतम घनत्व ४° पर है। यदि इस घनत्व को १ माना जाय, तो सापेक्षतः पानी का घनत्व अन्य तापक्रमों पर इस प्रकार होगा—

तापक्रम	घनत्व	तापक्रम	घनत्व
०°	०·९९९८७८	२०°	०·९९८२७
४°	१·००००००	३०°	०·९९५७७
१०°	०·९९७३९	१००°	०·९५८४

पानी की स्निग्धता (viscosity) और पृष्ठतनाव (surface itension) भिन्न-भिन्न तापक्रमों पर इस प्रकार है—

तापक्रम	स्निग्धता	पृष्ठ तनाव (डाइन प्रतिcm.)
०°	०·०१८९३	७५·५
१०°	०·०१३११	७४·०
२०°	०·०१००६	७२·६
३०°	०·००८००	७१·१

पानी का द्रवणांक ०° श, क्वथनांक ७६० मि० मी० दाब पर १००°, द्रवण का गुप्त ताप ७९·७४ और वाष्पीभवन का गुप्त ताप १००° पर ५३९·१ है। जब हिमपात होता है, तो हिम को सूक्ष्मदर्शक यंत्र में देखने पर हिम के बहुत सुन्दर तारों की आकृति के मणिभ दिखायी पड़ते हैं। ये षट्कोणीय आकृति के होते हैं।

पानी के रासायनिक गुण—यदि पानी को ऊँचे तापक्रमों तक गरम

किया जाय तो निम्न उत्क्रमणीय प्रतिक्रिया के अनुसार इसका विभाजन होता है—

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + \text{११६·२ केलारी।}$$

इस प्रकार स्पष्ट है कि पानी के विभाजन में ताप का शोषण होता है। अतः जितना ऊँचा तापक्रम होगा, उतना ही अधिक इसका विभाजन होगा। वस्तुतः १ वायुमंडल दाब पर १०,००° श तापक्रम पर पानी ०·००००२६ प्रतिशत विभाजित होता है, २०००° श तापक्रम पर ०·६ प्रतिशत और ३५००° श तापक्रम पर १० प्रतिशत के लगभग।

वे तत्त्व जो हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक विद्युत् धनात्मक हैं, पानी से प्रतिक्रिया करके हाइड्रोजन देते हैं जैसा पहले कहा जा चुका है। क्षार और पार्थिव क्षार धातुयें ठंढे पानी से ही प्रतिक्रिया कर देती हैं—

$$2H\ O + 2K = 2KOH + H_2.$$
$$2H_2O + Ca = Ca\ (OH)_2 + H_2.$$

मेगनीशियम गरम पानी के साथ आसानी से हाइड्रोजन देता है। जस्ता और लोहा रक्ततप्त होने पर भाप को विभाजित करते हैं।

मेगनीशियम तो तीव्रता से भाप में जलता है। ऐल्यूमीनियम साधारणतया पानी से कम प्रतिकृत होता है क्योंकि इसके ऊपर ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड की तह जमा हो जाती है, पर ऐल्यूमीनियम और पारे का युग्म ठंढे पानी को विभाजित कर देता है। निकेल, कोबल्ट, वंग, कैडमियम और ऑसमियम रक्ततप्त होने पर पानी को विभाजित करते हैं। श्वेतताप पर ही सीसे और ताँबे की पानी के साथ प्रतिक्रिया होती है। पारे, चाँदी, सोना और ऑसमियम को छोड़कर शेष प्लैटिनम समूह की धातुओं पर पानी की कोई प्रतिक्रिया नहीं होती।

रक्तताप पर कार्बन और पानी के संयोग से कार्बन एकौक्साइड बनता है।

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2O$$

इसी प्रकार चूर्ण सिलीकन रक्तताप पर प्रतिक्रिया करके सिलीकन ऑक्साइड देता है।

$$Si + 2H_2O \rightleftharpoons Si\ O_2 + 2H_2$$

क्लोरीन और पानी के संयोग से हाइड्रोजन फ्लोराइड और ऑक्सीजन और कभी कभी ओज़ोन भी बनते हैं।

$$2H_2O + 2F_2 = 2H_2F_2 + O_2$$

$$3H_2O + 3F_2 = 3H_2F_2 + O_3$$

क्लोरीन और पानी के संयोग से हाइपोक्लोरस ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनते हैं।

$$Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

पर सूर्य के प्रकाश में प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है।

$$2Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HCl + O_2$$

पानी सलफर त्रिऑक्साइड के संसर्ग से सलफ्यूरिक ऐसिड देता है।

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4$$

इसी प्रकार कैलसियम ऑक्साइड पानी के प्रभाव से कैलसियम हाइड्रौक्साइड देगा।

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

फासफ़ोरस त्रिक्लोराइड और सलफ्यूरिक क्लोराइड का पानी से उदविच्छेदन निम्न प्रकार होता है—

$$PCl_3 + 3HOH = P(OH)_3 + 3HCl$$

$$SO_2Cl_2 + 2HOH = SO_2(OH)_2 + 2HCl$$

बिस्मथ क्लोराइड और एंटीमनी क्लोराइड के उदविच्छेदन से ऑक्सीक्लोराइड बनते हैं :—

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl$$

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$

$$2SbOCl + H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 2HCl$$

फेरिक सलफेट के उदविच्छेदन से बेसिक फेरिक सलफेट बनता है, जिसका सूत्र अनिश्चित है।

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4$$

पानी की सफाई—म्यूनिसिपैलिटी से नलों द्वारा जो पानी हमें भेजा

जाता है वह पहले साफ कर लिया जाता है। बरसात के दिनों में नदियों का पानी विशेषरूप से गन्दला हो जाता है। पानी में अशुद्धियाँ कई प्रकार की होती हैं। (१) पानी में छितरा हुआ कूड़ा-करकट और घुली हुई मिट्टी, (२) पानी में रोग के कीटाणु, (३) पानी में घुले हुए लवण।

नदी या तालाब से पम्प किए हुए पानी को बड़े बड़े हौज़ों में लाते हैं और इसे बारीक कंकरीट, बालू, और कोयला के स्तरों में होकर प्रवाहित करके छानते हैं। कंकरीट, बालू और कोयला बैक्टीरियों (रोग के कीटाणुओं) का शोषण कर लेता है। प्रयोग द्वारा देखा गया है कि यदि हौज में घुसने से पूर्व पानी में प्रति घन सेंटीमीटर ३१,२०० कीटाणु हों, तो छनने के अनन्तर इतने ही पानी में केवल १२२ कीटाणु रह जाते हैं।

रोग के कीटाणुओं को नाश करने के लिए क्लोरीन का भी उपयोग करते हैं। सोडियम हाइपोक्लोराइट का इसके लिए उपयोग किया जा सकता है। कहीं कहीं ओज़ोन गैस का भी प्रयोग करते हैं। कुएँ के पानी के कीटाणुओं को मारने के लिए पोटैसियम क्लोरेट या परमैंगनेट का प्रयोग अच्छा समझा गया है।

कठोर और मृदु पानी—कुँए या नदियों के पानी में बहुधा निम्न चीजें घुली रहती हैं, (१) कैलसियम बाइकार्बोनेट और कभी कभी मेगनीशियम बाइकार्बोनेट भी। (२) कैलसियम और मेगनीशियम के सल्फेट।

पानी में बहुधा कार्बन द्विऑक्साइड घुली रहती है। इस प्रकार का पानी जब चूने के पत्थर, $CaCO_3$, के संसर्ग में आता है तो इसका बाइ-कार्बोनेट बन जाता है जो पानी में विलेय है—

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

जिन चूने के पत्थरों में मेगनीशियम कार्बोनेट भी होता है (जैसे डोलोमाइट में), वहाँ के पानी में मेगनीशियम बाइकार्बोनेट भी घुला पाया जाता है। सिलखड़ी के पत्थरों के संसर्ग से पानी में कैलसियम सलफेट, $CaSO_4$, भी आ जाता है (यह लवण ५०० भाग पानी में १ भाग विलेय है)।

ऐसा पानी जिसमें कैलसियम और मेगनीशियम के बाइकार्बोनेट या सलफेट घुले हों, कठोर पानी (hard water) कहलाता है। यह पानी साबुन के साथ प्रतिक्रिया करके अविलेय कैलसियम या मेगनीशियम लवण देता है। ऐसा होने से साबुन व्यर्थ अधिक खर्च हो जाता है। कठोर पानी इसी कारण

साबुन के साथ जल्दी अच्छा झाग या फेन नहीं दे पाता। साधारण साबुन यदि सोडियम स्टीयरेट, NaSt, माना जाय तो पानी में घुले हुये कैलसियम बाइकार्बोनेट के साथ इसकी प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होगी—

$$2NaSt + Ca(HCO_3)_2 = 2NaHCO_3 + CaSt_2$$

(St से स्टीयरेट का जो $C\ \ H_{35}COO$ है, अभिप्राय है।)

अतः यह स्पष्ट है कि जब तक कठोर पानी में से कैलसियम या मेगनीशियम के ये लवण दूर न कर दिए जायं, साबुन का उचित प्रभाव नहीं हो सकता। कपड़े धोने में जिस पानी का उपयोग करना है, उसके लिए इस बात का ध्यान रखना परम आवश्यक है।

कठोर पानी से एक दूसरा और नुक़सान है। कारखानों में बॉयलरों में (पानी उबालने के देग़ों में) जब पानी उबाला जाता है, तो यदि उसमें कैलसियम या मेगनीशियम के वे लवण हों तो बायलरों के पैंदे पर और दीवारों पर अविलेय पदार्थ की मोटी तहें जम जाती हैं। ये तहें गरमी की अच्छी चालक नहीं हैं। परिणाम यह होता है कि बॉयलर के पानी तक नीचे भट्टी से गरमी देर में पहुँचती है। इस प्रकार कारखाने में भट्टी के लिए ईंधन का खर्चा बढ़ जाता है। इस लिए परम आवश्यक है कि बॉयलरों का पानी कठोर न हो, उसे मृदु कर लेना चाहिए।

पानी की कठोरता यदि कैलसियम या मेगनीशियम के बाइकार्बोनेट के कारण हो तो उसे **अस्थायी कठोरता** कहेंगे। इस कठोरता का दूर करना आसान है। यह पानी केवल उबाल देने से ही हलका हो जाता है, उबालने पर बाइकार्बोनेट से कार्बोनेट बन जाता है, जो या तो अवक्षेप के रूप में बैठ जाता है या बर्तन की सतह पर धीरे धीरे जमा हो जाता है—

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$
$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

पानी की यदि कठोरता कैलसियम या मेगनीशियम सलफेट के कारण हो तो इसे **स्थायी कठोरता** (permanent hardness) कहते हैं। यह कठोरता केवल उबाल कर दूर नहीं की जा सकती। इस कठोरता को दूर करने की तीन विशेष विधियाँ हैं—

१. **घरेलू विधि**—पानी में थोड़ा सा सोडियम कार्बोनेट डालते हैं।

ऐसा करने से निम्न प्रतिक्रिया होती है जिससे कैलसियम और मेगनीशियम कार्बोनेट के अवक्षेप बैठ जाते हैं—

$$Ca\ SO_4 + Na_2\ CO_3 = Ca\ CO_3 \downarrow + Na_2\ SO$$

$$Mg\ SO_4 + Na_2\ CO_3 = Mg\ CO_3 \downarrow + Na_2\ SO$$

यह विधि खर्चीली है। समस्त नगर के पानी की कठोरता को दूर करने के लिए इतना सोडा खर्च नहीं किया जा सकता।

२. **परम्यूटाइट विधि**—यह विधि आजकल विशेष रूप से काम में आती है। समस्त नगर के पानी की कठोरता तो इससे दूर नहीं की जाती। जिस कारखाने का पानी मृदु करना हो उसके नल के प्रवेश द्वार पर मृदु करने का यंत्र लगा देते हैं। पानी इस यंत्र में हाइड्रेटेड सोडियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट की तह पर से होकर प्रवाहित होता है। यह पदार्थ ही परम्यूटाइट कहलाता है, यदि इसे कृत्रिम विधि से बनाया गया हो। यदि प्राकृतिक खनिज ज्योलाइट मिलता हो तो उससे काम चल सकता है। परम्यूटाइट (अथवा ज्योलाइट) और कठोर पानी के कैलसियम या मेगनीशियम सलफेट में निम्न प्रतिक्रिया होती है—

चित्र ४८—परम्यूटाइट विधि

$$Ca \quad + Na_2 Al_2 Si_2 O_8 + H_2O = Ca Al_2 Si_2 O_8 + H_2 O + Na_2 SO_4$$

$$Mg SO_4 + Na_2 Al_2 Si_2O_8 + H_2 O = Mg Al_2Si_2O_8 + H_2 O + Na_2 SO_4.$$

यदि पानी में अस्थायी कठोरता बाइकार्बोनेट के कारण हो तो वह भी दूर हो जाती है—

$$Ca (HCO_3)_2 + Na_2 Al_2 Si_2O_8 + H_2O$$
$$= Ca Al_2 Si_2 O_8 + H_2O + 2Na HCO_3$$

इस प्रकार परम्यूटाइट का सोडियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट कैलसियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट में परिणत हो जाता है। सोडियम सलफेट या सोडियम बाइकार्बोनेट विलयन में चला जाता है। इस प्रकार यंत्र से बाहर निकलने पर पानी में कैलसियम या मेगनीशियम लवण बिलकुल नहीं रह जाते। सोडियम लवण जो पानी में न्यून मात्रा में घुले रहते हैं, सर्वथा निरापद हैं, उनसे कोई नुकसान नहीं होता।

थोड़े दिनों में परम्यूटाइट या ज्योलाइट पूरी तरह कैलसियम लवण बन जाता है, अतः अब यह काम योग्य नहीं रह जाता। पर इसे सोडियम लवण में फिर परिणत कर देना सरल है। इसके ऊपर पांच मिनट तक साधारण नमक का सान्द्र विलयन प्रवाहित करते हैं। नमक का सान्द्र विलयन पूरी तरह से कैलसियम लवण को सोडियम लवण में परिणत कर देता है—

$$Ca Al_2 Si_2O_8 + H_2O + 2Na Cl$$
$$\rightleftharpoons CaCl_2 + Na_2Al_2Si_2O_8 + H_2O.$$

कैलसियम क्लोराइड का विलयन फेंक दिया जाता है, और सोडियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट अर्थात् पुनरुत्पन्न ज्योलाइट या परम्यूटाइट फिर से पानी की कठोरता को दूर करने में काम आता है।

(३) मेटाफॉसफेट विधि—सोडियम द्विहाइड्रोजन आर्थोफॉसफेट या पाइरोफॉसफेट को गरम करके गलाते हैं, और फिर इसे शीघ्र ठंढा करके इससे सोडियम मेटाफॉसफेट नामक एक पदार्थ बनाते हैं। यह पदार्थ कालगन (calgon) नाम से बिकता है। इसका सूत्र (Na PO)

है। इसमें कुछ सोडियम अम्लीय मूल में है। अतः इसे इस प्रकार लिख सकते हैं—$Na_2[Na_4 P_6 O_{18}]$. यह षष्ठ-मेटाफॉसफेट कठोर पानी के कैलसियम लवणों से संयुक्त होकर ऐसा विलेय लवण बनाता है जिसमें कैलसियम ऋणात्मक आयन का अंश बनता है—

$$2Ca\, SO_4 + Na_2[Na_4\, P_6\, O_{18}] = 2Na_2\, SO_4 + Na_2[Ca_2\, P_6O_{18}].$$

यह ऋणात्मक आयन में स्थित कैलसियम साबुन के साथ कैलसियम स्टीयरेट के समान पदार्थों का अवक्षेप न देगा, अतः इसकी उपस्थिति में साबुन से धोने का काम लिया जा सकता है। यह विधि कठोरता दूर करने की एक नवीनतम विधि है। धुलाई के कारखानों में इसका उपयोग होता है।

भारी हाइड्रोजन और भारी पानी

[Heavy Hydrogen and Heavy Water.]

डूटीरियम—भारी हाइड्रोजन का यह वैज्ञानिक नाम है। सन् १९२७ में एस्टन (Aston) ने मास-स्पेक्ट्रोग्राफ से हाइड्रोजन का जो परमाणुभार निकाला वह १·००७७८ निकला। रासायनिक विधि से जो परमाणुभार निकलता था वह १·००७९९ था। इस अन्तर के आधार पर बर्जे और मेंज़ल (Birge and Menzel) ने यह कल्पना की कि संभवतः साधारण हाइड्रोजन में कुछ थोड़ी सी मात्रा दूसरे प्रकार के एक भारी हाइड्रोजन की भी हो जिसका परमाणुभार १ नहीं, बल्कि २ है। उसने हिसाब लगाया कि ४५०० भाग हाइड्रोजन में यदि १ भाग इस भारी हाइड्रोजन का हो तो परमाणुभारों के उस अन्तर की व्याख्या की जा सकती है जो ऊपर के अंकों द्वारा व्यक्त है।

साधारण हाइड्रोजन में भारी हाइड्रोजन सूक्ष्म मात्रा में मिला हुआ है, इस संभावना से प्रेरित होकर सन् १९३१ में संयुक्त राज्य अमरीका के एक रसायनज्ञ यूरे (Urey) ने द्रव हाइड्रोजन पर प्रयोग आरंभ किए। उसने ४ लिटर द्रव हाइड्रोजन को शनैः शनैः उड़ाया, यहाँ तक कि १ घ० सै० मी० द्रव रह गया। त्रिक् बिन्दु (triple point) के निकट आंशिक स्रवण करने से आशा की जाती थी, कि द्रव में भारी हाइड्रोजन का अनुपात बढ़ जायगा। यह जो १ घ० सै० मी० द्रव मिला उसकी गैस बना कर उसका बामर (Balmer) रश्मिचित्र लिया गया। इस रश्मिचित्र में

एक रेखा उसी स्थल पर प्रकट हुई जहाँ पर भारी हाइड्रोजन की होनी चाहिए थी, यदि गणना इस दृष्टि से की जाय कि परमाणु संख्या १ है, पर परमाणुभार २। इस प्रकार भारी हाइड्रोजन का अस्तित्व दृढ़ हो गया।

यह हम आगे बताएँगे कि भारी पानी कैसे तैयार किया गया। भारी पानी के विद्युत् विच्छेदन से अब तो भारी हाइड्रोजन आसानी से बनाया जा सकता है। भारी हाइड्रोजन का केन्द्रभार २ होता है, पर धनात्मक शक्ति केन्द्र पर १ इकाई ही होती है।

भारी हाइड्रोजन का केन्द्र = १ प्रोटोन + १ न्यूट्रोन
साधारण हाइड्रोजन का केन्द्र = १ प्रोटोन

दोनों की परमाणु-संख्या एक ही है। दोनों के परमाणु की बाहरी परिधि पर १ ऋणाणु चक्कर लगाता है।

भारी हाइड्रोजन साधारण हाइड्रोजन की अपेक्षा २ गुना भारी है, अतः इसका प्रसरण गुणक (diffusion coefficient) और ताप चालकता साधारण हाइड्रोजन की अपेक्षा $\frac{1}{\sqrt{2}}$ गुना होगी। द्रव डूटीरियम का वाष्प-दाब एक ही तापक्रम पर द्रव हाइड्रोजन की अपेक्षा कम होता है। हलके हाइड्रोजन के त्रिक् बिन्दु १३° पर दोनों के वाष्पदाबों का अनुपात २·४२ है। इसीलिए डूटीरियम का क्वथनांक भी हाइड्रोजन के क्वथनांक से अधिक है। दोनों के कुछ भौतिक गुण नीचे दिए जाते हैं।

	हाइड्रोजन, H_2	डूटीरियम, D_2
क्वथनांक	२०·३८° A	२३·५०° A
त्रिक् बिन्दु	१३·९२° A	१८·५८° A
त्रिक् बिन्दुओं पर वाष्पीकरण का ताप	२१८ केलारी / ग्रामअणु	३०८ केलारी
द्रवण का ताप	२८ केलारी / ग्रामअणु	३७ केलारी
ठोस का आणविक आयतन	२६·१५ c.c.	२३·१७ c.c.
रीडबर्ग स्थिरांक	१०९६७७·७६ cm^{-1}	१०९७०७·६२ cm^{-1}

हाइड्रोजन के अणु में दो परमाणु होते हैं अतः हाइड्रोजन के अणु तीन प्रकार के हो सकते हैं H_2, HD और D_2। इन तीनों प्रकार के अणुओं को परमाणुओं में विश्लेषित करने के ताप क्रमशः १०२६८०, १०३५५० और १०४४६० केलारी हैं।

भारी पानी—सन् १९३३ में अमरीकन रसायनज्ञ यूरे (Urey) ने यह प्रदर्शित कर दिया कि हमारे साधारण पानी में कुछ अंश (६००० भाग में १ भाग) भारी पानी का है। भारी पानी से अभिप्राय उस पानी से है जिसके अणु में हाइड्रोजन के स्थान में भारी हाइड्रोजन अर्थात् ड्यूटीरियम हो। साधारणतः भारी हाइड्रोजन को ^2H या D संकेत द्वारा प्रकट करते हैं, अतः भारी पानी का सूत्र ^2H_2O या D_2O हुआ।

चित्र ४९—हेरल्ड यूरे (भारी पानी का आविष्कारक)

साधारण पानी से भारी पानी पृथक् करने में सफलता लेविस (Lewis) और मेकडोनल्ड (Macdonald) नामक रसायनज्ञों ने प्राप्त की। उन्होंने बिजली की सेल के पानी का उपयोग किया। इस विद्युत् विच्छेदन वाली सेल में $N/_2$ शक्ति का कास्टिक सोडा विलयन लिया गया था। निकेल के विद्युत् द्वारों के बीच में २५० ऐम्पीयर की प्रबल धारा द्वारा पानी का तब तक विद्युत् विच्छेदन किया गया जब तक कि ९० प्रतिशत पानी का विच्छेदन न हो गया। शेष जल के दसवें भाग को कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करके शिथिल कर लिया गया, और शेष भाग को भभके में स्रवण किया। अब दोनों भाग मिला दिए गए और विद्युत् विच्छेदन फिर आरंभ किया गया। इस पूरी प्रक्रिया को बार बार तब तक दुहराया गया जब तक अन्त में ०·५ c.c. शेष जल न रह गया। विद्युत् विच्छेदन का तापक्रम सदा ०° से ३५° के बीच में रक्खा गया। इस प्रकार बड़े परिश्रम के अनन्तर २० लीटर पानी से ०·५ c. c. भारी पानी प्राप्त हुआ। इसके बनाने में कितनी अधिक बिजली खर्च हुई, इसका अनुमान लगाया जा सकता है। इस प्रकार की विधि से अब तो बाज़ार में १० से ८०% तक के भारी पानी के विलयन बड़े दामों में

बिकते हैं। भारी पानी और भारी हाइड्रोजन के आविष्कार ने वैज्ञानिक जगत् में नयी क्रान्ति उत्पन्न कर दी। इस युद्ध की समाप्ति पर जापान पर जो परमाणु बम छोड़ा गया था, संभवतः उसमें भी भारी पानी का उपयोग किया गया था।

भारी पानी के गुण—साधारण पानी और भारी पानी के भौतिक गुणों में थोड़ा सा अन्तर होना स्वाभाविक है क्योंकि एक में जो हाइड्रोजन है वह दूसरे के हाइड्रोजन के भार का आधा है। हल्के पानी का अणुभार १८ और भारी पानी का अणुभार २० है अतः भारी पानी का घनत्व हलके पानी की अपेक्षा ११% अधिक है। घनत्व के आधार पर पता लगाया जा सकता है कि बाज़ार में बिकने वाले भारी पानी के विलयन में कितने प्रतिशत भारी पानी है। भारी पानी के कुछ भौतिक अंक नीचे की सारणी में दिए जाते हैं, और तुलना करने के लिए साधारण पानी के भौतिक अंक भी साथ साथ दिए गए हैं।

	साधारण पानी H_2O	भारी पानी D_2O
२०° पर पानी का घनत्व	०·९९८२	१·१०५६
द्रवणांक	०°c	३·८°c
क्वथनांक	१००°c	१०१·४२°c
अधिकतम घनत्व का तापक्रम	४°c	११·६°c
वाष्पीकरण का ताप, केलारी प्रति अणु	ल	ल + २५९
माध्यमिक संख्या	८२	८०·५
२०° पर स्निग्धता (viscosity)	१०·८७	१४·२
२०° पर पृष्ठ तनाव	७२·७५	६७·८
वर्त्तनांक	१·३३२९	१·३२८१
K^+ आयन की प्रवास संख्या, १८° पर	६४·२	५४·५
Cl^- ,, ,,	६५·२	५५·३
Na Cl की विलेयता, ग्राम प्रति लीटर	३५९	३०५

तम्बाकू आदि पदार्थों के अंकुर उगा कर यह देखा गया है कि भारी पानी जीवन के लिए हलके पानी की अपेक्षा कम लाभदायक है। तम्बाकू के बीज शुद्ध भारी पानी में उगते ही नहीं। एक वैज्ञानिक ने तो भारी पानी को ही मनुष्य की मृत्यु का कारण बताया। उसका कहना है कि हम जो जल पीते हैं, उसका भारी पानी धीरे-धीरे शरीर में संग्रह होता जाता है, और नियत मात्रा से अधिक संग्रह होने पर ही मनुष्य की मृत्यु हो जाती है।

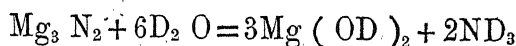
लार्ड रथरफोर्ड (Lord Rutherford) के कथनानुसार यदि अमोनियम क्लोराइड, NH_4Cl, को भारी पानी के संपर्क में रक्खा जाय तो भारी पानी का भारी हाइड्रोजन अमोनियम क्लोराइड के हलके हाइड्रोजन का स्थान ले लेता है—

$$NH_4Cl + 2D_2O \rightleftharpoons ND_4Cl + 2H_2O$$

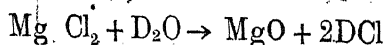
इस प्रकार भारी हाइड्रोजन वाला अमोनियम क्लोराइड मिलता है। इसी प्रकार अमोनियम सलफेट, $(NH_4)_2SO_4$, से $(ND_4)_2SO_4$ भी प्राप्त होता है। लेविस और शुट्ज (Lewis and Schutz) ने जो भारी ऐसीटिक ऐसिड, CH_3COOD, बनाया है, वह साधारण की अपेक्षा ३·३° नीचे तापक्रम पर पिघलता है।

ड्यूटीरियम के कुछ यौगिक—हम ड्यूटीरियम के कुछ मुख्य यौगिकों का विवरण देंगे। आजकल तो हज़ारों यौगिक इस प्रकार के बनाए जा चुके हैं।

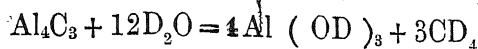
(१) ड्यूटीर-अमोनिया, ND_3—यह मेगनीशियम नाइट्राइड और भारी पानी के संयोग से बनती है—

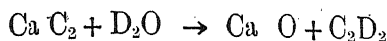
$$Mg_3N_2 + 6D_2O = 3Mg(OD)_2 + 2ND_3$$

यदि भारी पानी में साधारण पानी, H_2O, का भी कुछ अंश हो तो साथ-साथ NH_2D, और NHD_2 की भी कुछ मात्रा बनेगी।

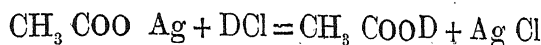
(२) ड्यूटीरियम क्लोराइड, DCl—यदि भारी पानी की वाष्पें निर्जल मेगनीशियम क्लोराइड, $MgCl_2$, के संपर्क में ६००° तापक्रम पर आवें, तो यह बनता है। इसका पानी में विलयन हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के समान ड्यूटीरोक्लोरिक ऐसिड कहलाता है—

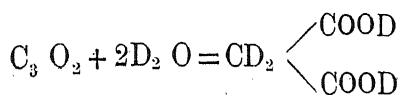
$$MgCl_2 + D_2O \rightarrow MgO + 2DCl$$

(३) ड्यूटीरियम फ्लोराइड, DF—यह भारी हाइड्रोजन और सिलवर फ्लोराइड के संपर्क से ११०° पर बनता है।

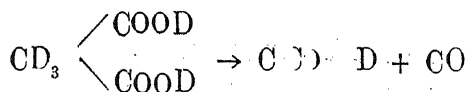
(४) ड्यूटीरो मेथेन, CD_4—यह भारी पानी और ऐल्यूमीनियम कार्बाइड के संपर्क से बनता है—

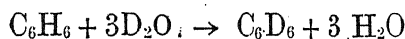
$$Al_4C_3 + 12D_2O = 4Al(OD)_3 + 3CD_4$$

इसी प्रकार कैलसियम कार्बाइड और भारी पानी के संसर्ग से ड्यूटीरो-ऐसिटिलीन, C_2D_2, बनता है—

$$CaC_2 + D_2O \rightarrow CaO + C_2D_2$$

(५) ऐसीटिक ड्यूटीरऐसिड, CH_3COOD—यह सिलवर ऐसीटेट और ड्यूटीरियम क्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$CH_3COOAg + DCl = CH_3COOD + AgCl$$

(६) त्रिड्यूटीर ऐसीटिक ड्यूटीर ऐसिड, CD_3COOD—जब कार्बन सबौक्साइड, C_3O_2, को शुष्क बैंज़ीन में भारी पानी के संपर्क में लाते हैं तो द्विड्यूटीरो मेलोनिक ड्यूटीर ऐसिड, $CD_2(COOD)_2$ बनता है, जो मेलोनिक ऐसिड का भारी प्रतिरूप है—

$$C_3O_2 + 2D_2O = CD_2 \begin{cases} COOD \\ COOD \end{cases}$$

यदि इसे १५०° तक गरम किया जाय, तो त्रिड्यूटीर ऐसीटिक ड्यूटीर ऐसिड, CD_3COOD, बनता है, जो ऐसीटिक ऐसिड का पूर्णतः भारी प्रतिरूप है—

$$CD_3 \begin{cases} COOD \\ COOD \end{cases} \rightarrow C\ \ )\ \ D + CO$$

(७) भारी बैंज़ीन या षट्ड्यूटीर बैंज़ीन, C_6D_6—यदि साधारण बैंज़ीन को भारी पानी के संसर्ग में निकेल कीसेलगूर उत्प्रेरक की विद्यमानता में रक्खा जाय, तो बैंज़ीन के ६ हाइड्रोजन ६ ड्यूटीरियम से स्थापित हो जाते हैं—

$$C_6H_6 + 3D_2O \rightarrow C_6D_6 + 3H_2O$$

नीचे दी गयी सारणी में हाइड्रोजन और ड्यूटीरियम के कुछ यौगिकों की तुलना की गयी है—

हाइड्रोजन यौगिक			डूटीरियम यौगिक		
	द्रवणांक °C	क्वथनांक		द्रवणांक °C	क्वथनांक
HF	...	२०·०	DF	...	—१८·७
HCl	—११४·२	—८५	DCl	—११४·९	—८१·५
HBr	...	—६५·८	DBr	...	—६५·८
HI	...	—३५·६	DI	...	३६·१
HCN	—१४	२५·४	DCN	—१२	२६·१
NH_3	—७७·६	—३३·३	ND_3	—७४	—३०·८
C_6H_6	५·५	८०·१२	C_6D_6	६·८	७६·४

पानी की पहिचान और उसका परिमापन—किसी भी चीज़ में पानी है या नहीं, यह जानने के लिए उसमें निर्जल कॉपर सलफेट का थोड़ा सा चूरा डालो। यदि इसका रंग नीला पड़ जाय तो समझा जा सकता है कि उसमें पानी है।

यदि किसी द्रव में पानी मिला हो तो उसमें कैलसियम कार्बाइड डालो, और ऐसा करने पर जितनी ऐसिटिलीन गैस बने नाप लो—

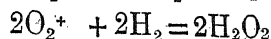
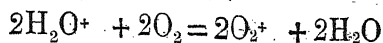
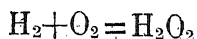
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

इस गैस की नाप के आधार पर हिसाब लगाया जा सकता है कि उस पदार्थ में कितना पानी है।

किसी कार्बनिक यौगिक के भस्मीकरण से पानी की कितनी भाप बनती है, यह जानने के लिए भाप को तीव्र गन्धकाम्ल या कैलसियम क्लोराइड, या फॉसफोरस पंचौक्साइड से भरे बल्ब या चूल्हाकार नली में प्रवाहित करते हैं। ये बल्ब प्रयोग के आरंभ और अन्त में तौलने पर बता देते हैं कि कितना पानी इन्होंने लिया है।

हाइड्रोजन परौक्साइड

जब हाइड्रोजन और ऑक्सीजन परस्पर संयुक्त होते हैं तो अधिकांश तो पानी बनता है, पर कुछ सूक्ष्म भाग हाइड्रोजन परौक्साइड का भी बनता है।

वस्तुतः हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का संयोग कई शृंखलाबद्ध प्रतिक्रियाओं में होता है जैसे—

$$H_2 + O_2 = H_2O_2$$
$$H_2O_2 + H_2 = 2H_2O^*$$
$$2H_2O^* + 2O_2 = 2O_2^* + 2H_2O$$
$$2O_2^* + 2H_2 = 2H_2O_2$$

जिन यौगिकों पर तारक चिह्न (*) बने हैं, उन्हें सक्रुत (activated) अवस्था में समझना चाहिए।

हाइड्रोजन परौक्साइड बहुधा परौक्साइड पर अम्ल या पानी की प्रतिक्रिया करके बनाते हैं। यदि सोडियम परौक्साइड को बर्फ से ठंडे किए पानी में छोड़ा जाय तो सोडियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड बनेंगे।

$$Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH$$

पर हाइड्रोजन परौक्साइड को विलेय लवणों से अलग करना आसान काम नहीं है। अतः इसे बनाने के लिए बेरियम परौक्साइड का उपयोग करते हैं। इसमें यदि कार्बन द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय तो अविलेय बेरियम कार्बोनेट अवक्षिप्त हो जायगा जिसे छानकर अलग करते हैं।

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = H_2O_2 + BaCO_3 \downarrow$$

दूसरी अधिक उपयोगी विधि इस प्रकार है जिसमें कार्बन द्विऑक्साइड के स्थान में सलफ्यूरिक ऐसिड प्रयोग किया जाता है।

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4 \downarrow$$

बेरियम सलफेट का अविलेय अवक्षेप छान कर अलग कर दिया जाता है। प्रयोग के लिए २० c.c. सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के लेकर इसमें २०० c.c. पानी मिलाओ। विलयन को बर्फ जमाने के मिश्रण द्वारा 0° c तक ठंढा कर लो। बेरियम परौक्साइड के चूर्ण को पानी के साथ लेई सा कर लो। और इसकी थोड़ी थोड़ी मात्रा सलफ्यूरिक ऐसिड के विलयन में डालो जब तक कि अम्लता थोड़ी ही शेष न रह जाय। अब विलयन को बर्फ की पेटी में २४ घंटे रख छोड़ो। अविलेय बेरियम सलफेट छानकर अलग कर लो और छने निस्यन्द (filtrate) में और जो कुछ अम्लता शेष रह गयी हो, उसे बेरियम हाइड्रौक्साइड के विलयन से शिथिल कर के फिर छान लो। ऐस करने से हाइड्रोजन परौक्साइड का शुद्ध विलयन प्राप्त होगा।

हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन का सान्द्रीकरण—साधारणतः उबाल करके हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन सान्द्र (गाढ़ा) नहीं किया जा सकता, क्योंकि यह विभाजित हो जाता है। यदि इसका विलयन सान्द्र करना हो तो पहले शून्य दाब पर ६०°-७०° के निकट उबालते हैं। ऐसा करने से विलयन में ४५% हाइड्रोजन परौक्साइड हो जाता है। यदि और सान्द्र करने का प्रयत्न किया जाय तो यह निम्न प्रकार विभाजित होगा—

$$2H_2O_2 = 2\ H_2O + O_2$$

यदि और गाढ़ा करना हो तो दाब १५ मि०मी० के निकट रखना चाहिए। ऐसा करने पर विलयन ३५-४०° c तापक्रम पर उबाला जा सकता है। इस तापक्रम पर आंशिक स्रवण करके शेष पानी पृथक् किया जा सकता है। स्रवित होकर जो द्रव भाग आता है वह अधिकांश पानी है। धीरे धीरे स्रवण का तापक्रम बढ़ जाता है। जब ७०° c के निकट पहुँच जाय तो स्रवण बन्द कर देना चाहिए। कुप्पी में जो द्रव रह गया है वह लगभग शुद्ध हाइड्रोजन परौक्साइड है। इसे फिर शून्य-शोषित्र (वेकुअम डेसीकेटर) में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड पर रखकर और भी सान्द्र किया जा सकता है। अथवा इसे खूब ठंढा करके इसमें से हाइड्रोजन परौक्साइड के मणिभ प्राप्त किए जा सकते हैं। ये मणिभ शुद्ध १००% हाइड्रोजन परौक्साइड के हैं।

परौक्साइड बनाने की दूसरी विधि—यदि ५० प्रतिशत सलफ्यूरिक ऐसिड के विलयन का विद्युत् विच्छेदन किया जाय तो परसलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$\uparrow H_2 \leftarrow$ (ऋण द्वार पर) $2H^+ \leftarrow H_2SO_4 \leftarrow HSO_4^-$ (धन द्वार पर)

$$2\ HSO_4^- = H_2S_2O_8 + 2$$ ऋ

यह परसलफ्यूरिक ऐसिड और हलका किए जाने पर हाइड्रोजन परौक्साइड देता है।

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO + H_2O$$

क्षीणदाब के अन्दर इस हाइड्रोजन परौक्साइड का स्रवण किया जा सकता है। जितना सलफ्यूरिक ऐसिड प्रयोग के आरम्भ में लिया था, उतना ही अन्त तक बना रहता है, इसलिए इस विधि में केवल बिजली के खर्चे के, और किसी चीज का खर्चा नहीं है।

बाजारों में हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन अनेक नामों से बिकता है, जैसे "परहाइड्रोल" "मरकौल" आदि। बोतलों पर लिखा होता है कि इसमें भरे विलयन की शक्ति "१० Volume" "२० Volume" इत्यादि है। "१० Volume" का अभिप्राय यह है कि यह विलयन अपने आयतन का १० गुना आयतन हाइड्रोजन परौक्साइड का देगा। मर्क का ३०% परहाइड्रौल लगभग "१०० आयतन" शक्ति का होता है। ३% विलयन लगभग "१० आयतन" शक्ति का माना जाता है।

भौतिक गुण—शुद्ध जलरहित हाइड्रोजन परौक्साइड नीरंग, चासनीदार द्रव होता है (कभी कभी इसमें हलकी सी नीली आभा होती है)। इसमें कोई गन्ध नहीं होती, हलके विलयनों में धातु का सा स्वाद होता है। शुद्ध परौक्साइड त्वचा पर पड़ने पर फफोले उठाता है। इसका क्वथनांक ८४-८५°c है (दाब ६८ मि० मी०)।

शुद्ध परौक्साइड जब विभाजित होता है तो प्रति २ ग्राम अणु पानी के साथ १ ग्राम अणु ऑक्सीजन का निकलता है। अतः इसका संगठन (HO) हुआ।—

$$4 (HO)n = 2n H_2 O + nO.$$

इसके विलयनों का द्रवणांक यह बताता है कि इसका अणुभार ३४ होना चाहिए, अर्थात् इसका अणु सूत्र $H_2 O_2$ है।

रासायनिक गुण— हाइड्रोजन परौक्साइड को १००° c तक गरम करें तो यह विभाजित होकर पानी और ऑक्सीजन देता है—

$$2 H_2 O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

शुद्ध परौक्साइड विस्फोट के साथ विभाजित होता है। यदि परौक्साइड उत्प्रेरकों के सम्पर्क में (जैसे स्वर्ण, चाँदी, या प्लैटिनम के धातु चूर्ण, या कार्बन, आयोडीन आदि) आवे तो साधारण तापक्रम पर ही इसका विभाजन होने लगता है। बहुत से कार्बनिक पदार्थ भी उत्प्रेरण का कार्य करते हैं। यदि परौक्साइड के विलयन में एक बूँद रुधिर की पड़ जाय तो यह सनसनाने लगता है।

हाइड्रोजन परौक्साइड में हलके आम्लिक गुण होते हैं। इस गुण के अनुसार यह बेरियम हाइड्रौक्साइड को बेरियम परौक्साइड में परिणत कर देता है—

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O$$

उपचायक या ऑक्सिकारक गुण—हाइड्रोजन परौक्साइड का अधिकांश उपयोग इसके उपचायक गुणों के कारण है। यदि यह किसी अपचायक या अवकारक पदार्थ X के साथ प्रतिक्रिया करे तो—

$$n\,H_2O_2 + X = n\,H_2O + XO_n$$

(क) इस प्रकार यह फेरस सलफेट को फेरिक सलफेट में परिणत कर देता है।

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

(ख) लेड सलफाइड इसके संसर्ग से लेड सलफेट में परिणत हो जाता है—

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

(ग) आर्सीनियस ऐसिड (या आर्सिनाइट) आर्सेनिक ऐसिड (या आर्सिनेट) में परिणत हो जाते हैं—

$$H_3AsO_3 + H_2O_2 = H_3AsO_4 + H_2O$$

इसी प्रकार सलफाइड, सलफाइट और थायोसलफेट तीनों ही सलफेट में परिणत हो जाते हैं।

$$Na_2S + 4H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_2O$$

$$Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$$

(घ) क्रोमिक हाइड्रौक्साइड क्षार की विद्यमानता में परौक्साइड से क्रोमेट में परिणत हो जाता है (प्रतिक्रिया बहुधा सोडियम परौक्साइड से करते हैं)।

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$$

(ङ) पोटैसियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन में से आयोडीन निकालता है—

$$2KI + H_2SO_4 + H_2O_2 = K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$$

हाइड्रोजन परौक्साइड के उपचायक गुणों का उपयोग कार्बनिक प्रतिक्रियाओं में भी किया जा सकता है। यह काले बालों की आभा सुनहरी

कर देता है। रोग के कीटाणुओं को मार डालता है अतः फोड़ों के धोने में इसका उपयोग है। कान के भीतर का मैल निकालने के काम आता है।

अपवाद-स्वरूप अपचायक (अवकारक) गुण—हाइड्रोजन परौक्साइड अपचायक पदार्थों के साथ तो प्रतिक्रिया करता ही है, यह कुछ उपचायक पदार्थों के साथ भी प्रतिक्रिया करता है, मानों कि इसमें स्वयं अपचायक गुण हों। वस्तुतः यह बात अपचायक गुण के कारण नहीं है। हाइड्रोजन परौक्साइड का एक अणु आरंभ में इस प्रकार विभाजित होता है—

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$$

यह परमाणविक ऑक्सीजन अस्थायी है, यह कहीं से दूसरा ऑक्सीजन परमाणु लेकर ऑक्सीजन अणु, O_2, बन जाना चाहता है। उसकी इस प्रवृत्ति के कारण ही दूसरे उपचायक या ऑक्सिकारक पदार्थों से ऑक्सीजन अलग हो जाता है।

(क) हाइड्रोजन परौक्साइड पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन में से ऑक्सीजन ले लेता है। अम्लीय विलयन में परमैंगनेट का लाल रंग मिट जाता है—

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

ऑक्सीजन गैस सनसना कर प्रतिक्रिया में निकलती है।

यदि अम्ल का प्रयोग न किया जाय तो मैंगनीज द्विऑक्साइड का भूरा अवक्षेप आवेगा, और ऑक्सीजन गैस निकलेगी। विलयन क्षारीय हो जायगा—

$$2KMnO_4 + H_2O_2 = 2KOH + 2MnO_2 + 2O_2$$

(ख) हाइड्रोजन परौक्साइड नम सिलवर ऑक्साइड के साथ प्रतिक्रिया करके चाँदी, ऑक्सीजन और पानी देता है—

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

(ग) लेड परौक्साइड का भी अपचयन हाइड्रोजन परौक्साइड से हो जाता है। यदि प्रतिक्रिया हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की उपस्थिति में की जाय तो लेड ऑक्साइड का क्लोराइड बन जावेगा।

$$PbO_2 + H_2O_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2H_2O + O_2$$

(घ) पोटैसियम फेरोसायनाइड का क्षारीय विलयन हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ पोटैसियम फेरिसायनाइड देगा।

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2O_2 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O + O_2$$

पर यदि प्रतिक्रिया अम्लीय विलयन में की जाय तो पोटैसियम फेरोसायनाइड फेरिसायनाइड में परिणत हो जायगा—

$$2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + 2H_2SO_4 = 2K_3Fe(CN)_6 + K_2SO_4 + 2H_2O + H_2SO_4$$

परौक्साइड—निर्जल हाइड्रोजन परौक्साइड में अम्लीय गुण होते हैं। यह द्विभास्मिक ऐसिड है, अतः इसके दो प्रकार के लवण बनेंगे, परौक्साइड और ऐसिड परौक्साइड—

$$\begin{matrix} O-H \\ | \\ O-H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} O-Na \\ | \\ O-H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} O-Na \\ | \\ O-Na \end{matrix}$$

ऐसिड परौक्साइड परौक्साइड

इसी प्रकार अमोनियम ऐसिड परौक्साइड $(NH_4)HO_2$ और अमोनियम परौक्साइड $(NH_4)_2O_2$ दोनों मिलते हैं।

व्यापार में सोडियम परौक्साइड सोडियम को कार्बन द्विऔक्साइड से हीन शुष्क हवा में गरम करके बनाया जाता है। यह हाइड्रोजन परौक्साइड और कास्टिक सोडा अथवा सोडियम कार्बोनेट के संयोग से भी बन सकता है।

$$Na_2CO_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2O_2 + H_2O + CO_2$$

हाइड्रोजन परौक्साइड द्विएथिलसलफेट, $(C_2H_5)_2SO_4$ के साथ प्रतिक्रिया करके द्विएथिल परौक्साइड (i) और एथिल हाइड्रोपरौक्साइड (ii) दोनों देता है—

$$\begin{matrix} C_2H_5-O \\ | \\ C_2H_5-O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_5-O \\ | \\ H-O \end{matrix}$$

(i) (ii)

हाइड्रोजन परौक्साइड का संगठन—सन् १८९२ में केरारा (Carrara)

ने हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन का हिमांक निकाल कर यह प्रदर्शित किया था कि इसका अणुभार ३४ है। जैसा कि पहले कहा जा चुका है कि इसमें ऑक्सीजन और पानी का जो अनुपात है, उसके हिसाब से इसका सूत्र $(HO)_x$ ठहरता है। अब यदि अणुभार का हिसाब और लगायें, तो इसका सूत्र स्पष्टतः H_2O_2 हुआ।

इसका संगठन अतः H—O—O—H इस प्रकार लिखना चाहिए जिसे हम द्विहाइड्रौक्सिल सूत्र कहेंगे क्योंकि इस अणु में दो हाइड्रौक्सिल समूह (OH) हैं।

यदि इस परौक्साइड को ऑक्सीजन का अपचित पदार्थ माना जाय तो उपर्युक्त सूत्र का समर्थन होता है—

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \quad \xrightarrow{H} \quad \begin{array}{c} O—H \\ | \\ O—H \end{array}$$

क्योंकि इस सूत्र के आधार पर दो हाइड्रोजन ऐसे ठहरते हैं जिनको हम धातुओं से स्थापित कर सकते हैं (अर्थात् यह द्विभास्मिक अम्ल है) अतः इसके परौक्साइड दो प्रकार के होने स्वाभाविक हैं—

$$\begin{array}{c} O—H \\ | \\ O—H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O—Na \\ | \\ O—H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O—Na \\ | \\ O—Na \end{array}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \!\!> Ba$$

सन् १८८४ में किंगज़ेट (Kingzett) ने यह प्रदर्शित किया कि इस परौक्साइड को ऑक्सीजन का अपचित पदार्थ नहीं, प्रत्युत पानी का ऑक्सिकृत पदार्थ मानना चाहिए। पानी के अणु में ही एक ऑक्सीजन का परमाणु जोड़कर हाइड्रोजन परौक्साइड बनाना चाहिए। इस आधार पर इसकी गठन इस प्रकार होगी—

$$\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\!\!>O \rightarrow \begin{array}{c} H \\ H \end{array}\!\!>O=O \text{ या } [H : \ddot{O} :: \ddot{O} :]^- + H^+$$

इस सूत्र में ऑक्सीजन का एक परमाणु चतुःसंयोज्य है। यह सूत्र

हाइड्रोजन परौक्साइड की आम्लिकता का भी समर्थन करता है और यह भी व्यक्त करता है कि इसका एक ऑक्सीजन बड़ा अस्थायी है। यदि सोडियम कार्बोनेट का विलयन हाइड्रोजन परौक्साइड में धीरे धीरे डाला जाय तो कार्बन द्विऑक्साइड निकलती है, इस बात का भी समर्थन इस सूत्र से होता है—

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \rangle O = O + Na_2 CO_3 = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \rangle O + Na_2 O_2 + CO_2$$

(यदि हाइड्रोजन परौक्साइड विलयन सोडियम कार्बोनेट में डालें तो उत्प्रेरणता के कारण ऑक्सीजन निकलेगा)।

सन् १८९५ में ब्रूल (Bruhl) ने यह प्रकट किया कि हाइड्रोजन परौक्साइड में दोनों ऑक्सीजन चतुःसंयोज्य हैं—

$$H—O \vdots O—H$$

पर बहुत सी कार्बनिक प्रतिक्रियायें ऐसी हैं जिनसे यह प्रकट होता है कि हाइड्रोजन परौक्साइड का सूत्र द्विहाइड्रौक्सिल जाति का है। बायर और विलिजर (Baeyer and Villiger) ने सन् १९०० द्वि-एथिल सलफेट और हाइड्रोजन परौक्साइड से द्वि-एथिल परौक्साइड और एथिल हाइड्रोपरौक्साइड प्राप्त किए।

$$(C_2 H_5)_2 SO_4 + H_2 O_2 \rightarrow C_2 H_5—O—O—C_2H_5$$

और

$$C_2 H_5—O—O—H$$

यह महत्व की बात है कि द्वि-एथिल परौक्साइड यशद और ऐसीटिक ऐसिड के साथ अपचित होकर एथिल मद्य देते हैं। इसकी उपलब्धि निम्न सूत्र के आधार पर ही हो सकती है—

$$\begin{matrix} & \vdots & \\ C_2 H_5—O & — & O—C_2 H_5 \\ \uparrow & \vdots & \uparrow \\ H & \vdots & H \end{matrix} \rightarrow 2 C_2 H_5 OH$$

यदि किंगज़ट का सूत्र ठीक होता, तो ईथर भी बनना चाहिए—

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big> O=O \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big> O + H_2O$$
$$\uparrow$$
$$2H$$

इस दृष्टि से हाइड्रोजन परौक्साइड का द्वि-हाइड्रौक्सिल सूत्र ही ठीक प्रतीत होता है।

परौक्साइड और द्विऑक्साइड के सूत्रों में भी भेद समझ लेना चाहिए। बेरियम परौक्साइड उसी प्रकार का परौक्साइड नहीं है जैसा कि मैंगनीज द्विऑक्साइड या लेड परौक्साइड। इन दोनों में तो धातु चतुःसंयोज्य हैं, पर बेरियम तो द्वि-संयोज्य है—

$$MnO_2 \rightarrow \overset{iv}{Mn}\overset{ii}{(O_2)} \rightarrow \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \Big> Mn \Big< \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

$$PbO_2 \rightarrow \overset{iv}{Pb}\overset{ii}{(O_2)} \rightarrow \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \Big> Pb \Big< \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

परौक्साइड में बेरियम द्वि-योज्य है—$\overset{ii}{Ba}\overset{ii}{(O_2)}$।

हाइड्रोजन परौक्साइड की पहिचान—हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन अम्लीय परमैंगनेट के विलयन के लाल रंग को नीरंग कर देता है। यह पोटैशियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन से आयोडीन देता है। अनेक प्रतिक्रियाओं में यह ओज़ोन के समान है। कुछ और पहिचान नीचे दी जाती हैं—

(१) टाइटेनियम सलफेट, $Ti(SO_4)_2$, हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन के साथ स्पष्ट पीला रंग देता है क्योंकि परटाइटेनिक ऐसिड बनता है—

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2TiO_4$$

(२) यदि परौक्साइड के अम्लीय विलयन को हलके पोटैसियम डाइक्रोमेट के विलयन के साथ हिलाया जाय और फौरन ही ईथर के साथ हिलाया जाय तो ईथर में चटक नीला रंग आ जायगा जो नीले परक्रोमिक ऐसिड बनने के कारण है।

प्रश्न

१. हाइड्रोजन का मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में कौन सा स्थान है ?

२. धातुओं पर पानी, अम्ल और क्षारों का साधारणतया क्या प्रभाव पड़ता है ? समीकरण दो । (बनारस १९४०)

३. हाइड्रोजन परौक्साइड कैसे तैयार करते हैं ? इसका सान्द्रीकरण किस प्रकार होता है ?

४. हाइड्रोजन के कौन २ समस्थानिक तुम जानते हो ? भारी हाइड्रोजन किसे कहते हैं ?

५. पानी की कठोरता कितने प्रकार की होती है ? इसे दूर करने की परम्यूटाइट विधि और मेटार्फासफेट विधि क्या हैं ।

६. भारी पानी की खोज का वृत्तान्त लिखो । यह साधारण पानी से किन बातों में भिन्न है ?

७. ऐसे कुछ यौगिकों का उल्लेख करो जिनमें डूटीरियम हो ।

८. हाइड्रोजन परौक्साइड की कुछ ऐसी प्रतिक्रियायें दो जिनमें यह अपचायक प्रतीत होता हो ।

९. व्यापारिक मात्रा में हाइड्रोजन परौक्साइड कैसे बना लोगे ? (नागपुर १९४२)

१०. हाइड्रोजन परौक्साइड का संगठन किस प्रकार निश्चित करोगे ?

अध्याय ६

प्रथम समूह के क्षार तत्त्व

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग को देखने से प्रतीत होता है कि प्रथम समूह के अन्तर्गत दो उपसमूह क और ख हैं। एक उपसमूह में लीथियम, सोडियम, पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम हैं और दूसरे उपसमूह-ख में तीन तत्त्व ताँबा, चाँदी और सोना हैं। उपसमूह-क के लीथियम, सोडियम आदि तत्त्वों को क्षार तत्त्व कहते हैं। यह आवर्त्त संविभाग में शून्य तत्त्वों के ठीक बाद में स्थित हैं। लीथियम हीलियम के बाद, सोडियम नेओन के बाद, पोटैसियम आर्गन के बाद, रुबीडियम क्रुप्टन के बाद और सीज़ियम ज़ीनन के बाद हैं। इस विशेषता के कारण क्षार तत्त्वों में प्रबल एकसंयोज्य धनात्मकता है। इन सब की बाहरी परिधि पर एक ऋणाणु है। इस प्रबलता ही पर क्षारता निर्भर है। यह बात भी स्पष्ट है कि ये क्लोरीन आदि विद्युत् ऋणात्मक तत्त्वों के साथ क्यों उत्तेजना पूर्वक संयुक्त होते हैं, और संयोग द्वारा बने हुये यौगिक क्यों इतने अधिक स्थायी हैं। इन यौगिकों का स्थायी होना ही इस बात का कारण है कि इन तत्त्वों को तब तक यौगिकों से अलग न किया जा सका जब तक रसायन शास्त्र में यौगिकों के विभाजन की विशेष विधियों की आविष्कार न हो गया। इनके यौगिकों से तो संसार सदा से परिचित रहा, जैसे नमक, शोरा आदि, पर तत्त्वों का आविष्कार गत शताब्दी में ही हो सका—

क्षार तत्वों के भौतिक गुण—नीचे की सारणी से इन तत्त्वों के भौतिक गुणों का तुलनात्मक अध्ययन किया जा सकता है—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	द्रवणांक	क्वथनांक	०°श पर घनत्त्व	आपेक्षिक ताप
३	लीथियम	Li	६·९४	१८६°श	१४००°श	०·५९	१·०९३
११	सोडियम	Na	२३·०	९७·९८°	८८२·९°	०·९७२३	०·२९७
१९	पोटैसियम	K	३९·१	६२·०४	७६२°	०·८५९	०·१६६
३७	रुबीडियम	Rb	८५·४५	३९·०	७००°	१·५२५	...
५५	सीज़ियम	Cs	१३२·८	२८·४५	६७०·°	१·९०३	०·०८४

इस सारणी में दिए गए अंकों से स्पष्ट है कि श्रेणी में ज्यों ज्यों तत्त्वों का परमाणुभार (या परमाणु संख्या) बढ़ता जाता है, अन्य भौतिक गुणों में क्रमशः निम्न परिवर्त्तन होते हैं—(१) द्रवणांक क्रमशः कम हो जाते हैं--लीथियम सबसे ऊँचे तापक्रम पर पिघलता है, पर सीज़ियम हमारे देश की गरमी की ऋतु में ही पिघल जायगा। (२) यही अवस्था क्वथनांकों की भी है। लीथियम का सब से अधिक और सीज़ियम का सब से कम है। (३) स्पष्टतः श्रेणी में घनत्व क्रमशः बढ़ते जाते हैं। लीथियम सब से हलकी धातु है। लीथियम, सोडियम और पोटैसियम पानी से भी हलके हैं। (४) श्रेणी में क्रमशः आपेक्षिक ताप बढ़ता जाता है। लीथियम ही एक-मात्र ऐसी धातु है जिसका आपेक्षिक ताप पानी से अधिक है।

सभी क्षार तत्त्व अन्य धातुओं की अपेक्षा अधिक हलके हैं। इनको चाकू से काटा जा सकता है--इतने मुलायम हैं। काटने पर धातु की सी चमक वाली तह निकल आती है।

क्षार तत्त्वों के रासायनिक गुण—(१) ये सभी तत्त्व एकसंयोज्य प्रबल विद्युत् धनात्मकता वाले हैं, और इसी लिये ऋणात्मकता वाले तत्त्वों से ये विशेष उत्तेजना पूर्वक संयुक्त हो सकते हैं। (२) इन सब तत्त्वों के हेलाइड (क्लोराइड, ब्रोमाइड आदि) बहुत स्थायी यौगिक हैं। (३) ये सभी तत्त्व हाइड्रोजन से संयुक्त होकर LiH, NaH, KH, RbH और CsH, के समान हाइड्राइड देते हैं। इससे यही समझना चाहिये कि हाइड्रोजन में भी थोड़ी ऋणात्मकता है, न कि यह कि क्षार तत्त्वों में धनात्मकता का अभाव है। (४) ये सभी तत्त्व ऑक्सीजन से संयुक्त होकर Li_2O, Na_2O, K_2O आदि के समान ऑक्साइड देते हैं। ये सभी ऑक्साइड पानी में घुल कर तीव्र क्षार देते हैं—$LiOH$, $NaOH$, KOH आदि। (५) इन सब तत्त्वों के कार्बोनेट भी मृदु क्षार का काम देते हैं, Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3 इत्यादि। (६) कुछ अपवादों को छोड़ कर इन तत्त्वों के सभी साधारण लवण पानी में विलेय हैं। ये लवण क्षारीय विलयनों में ऐसिड मिलाकर बनाए जा सकते हैं। दोनों के मिलते समय बहुत गरमी पैदा होती है। (७) ये तत्त्व इतने सक्रिय हैं कि हवा में खुले नहीं रक्खे जा सकते, ये जल उठते हैं, और इनके ऑक्साइड बन जाते हैं। पानी के साथ भी ये उग्र प्रतिक्रिया करके हाइड्रौक्साइड बनाते हैं। (८) ये तत्त्व आपस में भी संयुक्त होकर, एवं अन्य धातुओं से भी संयुक्त होकर धातुसंकर और

एमलगम (संरस) बनाते हैं। (६) इन सब के नाइट्रेट गरम किए जाने पर ऑक्सीजन दे देते हैं और स्वयं नाइट्राइट बन जाते हैं।

लीथियम से सीज़ियम तक गुणों का क्रमशः परिवर्तन—अनेक गुणों में लीथियम और सोडियम अन्य तीन क्षार तत्त्वों से कुछ भिन्न हैं। मैंडलीफ के संविभाग से यह प्रगट होता है कि

I	II	III	IV
Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si

प्रत्येक समूह का पहला तत्त्व दूसरे समूह के दूसरे तत्त्व से कुछ गुणों में अधिक मिलता है, और अपने समूह के ही अन्य तत्त्वों से भिन्न है। लीथियम सोडियम से भिन्न, पर मेगनीशियम से मिलता जुलता है। इसी प्रकार बेरीलियम और ऐल्यूमीनियम में, एवं बोरोन और सिलिकन में समानता है।

(१) लीथियम में उतनी प्रबल क्षारता नहीं है जितनी कि सोडियम में। (२) लीथियम साधारण तापक्रम पर ही नाइट्रोजन से संयुक्त होकर नाइट्राइड, Li_3N देता है—सोडियम, पोटैसियम ऐसा नहीं करते। (३) शुष्क हवा में लीथियम प्रभावित नहीं होता। शुष्क हवा में यह इतना गरम किया जा सकता है कि पिघलने लगे। सोडियम तो हवा में शीघ्र जल उठता है। (४) लीथियम का ऑक्साइड बहुत धीरे धीरे पानी में घुलता है और हलका क्षारीय विलयन देता है। इस बात में यह अन्य तत्त्वों से भिन्न है। (५) लीथियम के फ़्लोराइड, कार्बोनेट और फॉसफेट अविलेय हैं, पानी में बहुत ही कम घुलते हैं, पर सोडियम आदि के ये लवण अच्छे विलेय हैं। (६) लीथियम का क्लोराइड हवा में शीघ्र नमी ले लेता है, पर सोडियम क्लोराइड आदि ऐसा नहीं करते। (७) लीथियम क्लोराइड एलकोहल और पिरोडीन में विलेय है।

इन सब बातों से स्पष्ट है कि लीथियम और मेगनीशियम में कितनी समानता है—

लीथियम	मेगनीशियम
१ मृदु क्षार—Li_2O ।	मृदुक्षार—MgO ।
२ लीथियम नाइट्राइड, Li_3N, आसानी से बनता है ।	मेगनीशियम नाइट्रोजन में जलकर, Mg_3N_2, देता है ।
३ लीथियम ऑक्साइड कम घुलता है ।	MgO कम घुलता है ।
४ लीथियम कार्बोनेट, फॉसफेट और क्लोराइड अविलेय	मेगनीशियम कार्बोनेट, फॉसफेट और क्लोराइड अविलेय
५ लीथियम क्लोराइड हवा से नमी लेता है ।	मेगनीशियम क्लोराइड हवा से नमी लेता है ।
६ लीथियम बाइकार्बोनेट केवल विलयन में स्थायी है ।	मेगनीशियम बाइकार्बोनेट केवल विलयन में स्थायी है ।
७ लीथियम कार्बोनेट को गरम करने पर Li_2O बनता है ।	मेगनीशियम कार्बोनेट को गरम करने पर MgO बनता है ।

सोडियम, पोटैसियम, रुबीडियम और सीजियम के धात्विक गुण भी धीरे धीरे इस श्रेणी में बढ़ते जाते हैं। पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम के टारट्रेट, क्लोरोप्लैटिनेट और द्विगुण सलफेट (जैसे फिटकरियाँ) पानी में क्रमशः अधिक अविलेय होते जाते हैं। इन यौगिकों के आधार पर लीथियम और सोडियम से पोटैसियम, रुबीडियम और सीजियम के लवणों को पृथक् किया जा सकता है। लीथियम का क्लोराइड बहुत कम विलेय है, सोडियम का थोड़ा सा विलेय है (४%), पर शेष तीनों के क्लोराइड बहुत विलेय हैं। पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम के कार्बोनेट हवा में पसीजने लगते हैं, पर लीथियम और सोडियम के प्रस्वेदन नहीं प्रकट करते। लीथियम और सोडियम की संयोज्यता मुख्यतः १ है, पर पोटैसियम, रुबीडियम और सीज़ियम ऐसे ऑक्साइड और हैलाइड देते हैं जिनमें संयोज्यता ३,४ या अधिक भी होती है—K_2O_4, Rb_2O_4, Cs_2O_4, KI_3, $KICl_2$, RbI_3, CsI_3, $Rb\,F.\,I.\,Cl_3$, CsI_9, RbI_9 आदि। KI_3 यौगिक का संगठन चाहे अनिश्चित भी हो, पर CsI_3 और $CsCl_2I$ बहुत ही स्थायी यौगिक हैं।

क्षार तत्त्वों में ऋणाणुओं का उपक्रम—ऐसा समझा जा सकता है कि प्रथम समूह में सोडियम के बाद उपसमूह की शाखा का आरम्भ होता है—

$$Li—Na \begin{cases} —— K —— Rb —— Cs \quad \ldots \text{क—उपसमूह} \\ —— —— Cu —— Ag —— Au \ldots \text{ख—उपसमूह} \end{cases}$$

क–उपसमूह के तत्त्व लीथियम और सोडियम से अधिक मिलते जुलते हैं, और ख-उपसमूह के कम। तत्त्वों के परमाणुओं में ऋणाणुओं का जो उपक्रम है, उससे इस बात की पुष्टि होती है।

Li—परमाणुसंख्या ३— १ s^2. २ s^1

Na— „ ११— १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^1

K — „ १९— १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ४ s^1.

Rb— „ ३७— १ s^2 २ s^2. २ p^6. ३ s^2, ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ५ s^1.

Cs— „ ५५— १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^{10}. ५ s^2. ५ p^6. ६ s^1.

इस प्रकार इस क–उपसमूह में प्रत्येक तत्त्व के परमाणु की सबसे बाहरी परिधि पर १ ऋणाणु s^1 स्थिति में है। और इसके पूर्व के कोष में ऋणाणु s^2p^6 की स्थिति में हैं। इसके कारण ही इन तत्त्वों की संयोज्यता १ है।

ख–उपसमूह के तत्त्वों के परमाणु में ऋणाणुओं का उपक्रम इस उपक्रम से भिन्न है। ताँबे में उपक्रम इस प्रकार है—

Cu—परमाणु संख्या २९—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^{10}. ४s^1

इस प्रकार इसकी बाह्यतम परिधि में तो ऋणाणु s^1 स्थिति में है पर इससे पूर्व कोष में ऋणाणु d^{10} स्थिति के हैं। इस प्रकार क–उपसमूह के उपक्रम में और ख–उपसमूह के उपक्रम में अन्तर है। इसीलिए दोनों उपसमूह के तत्त्वों के गुणों में भी अन्तर हो गया है। निम्न बातों से यह अन्तर स्पष्ट है—

(१) क्षार तत्त्वों के अधिकांश लवणों में ये तत्त्व एकसंयोज्य हैं, पर ताँबे के स्थायी लवणों में ताँबे की संयोज्यता २, और सोने के स्थायी लवणों में यह संयोज्यता ३ है।

(२) क्षार तत्त्व प्रबल धनात्मक हैं। एक-विद्युत्द्वार-विभव श्रेणी (single electrode potential series) में इनकी गिनती सर्वप्रथम है, पर ताँबा, चाँदी और सोना इस श्रेणी में सबसे नीचे हैं।

(३) क्षार तत्त्व हवा में रख छोड़ने पर जल उठते हैं—इतना शीघ्र उपचयन होता है, पर ताँबा, चाँदी और सोना स्थायी हैं।

(४) क्षार तत्त्व कभी ऋण आयन नहीं होते और न वे संकीर्ण

(complex) धन आयन ही बनाते हैं, पर सोना, चाँदी, और ताँबा संकीर्ण आयन शीघ्रता से बनाते हैं—

$$K\,Au\,(CN)_2 \rightarrow K^+ + Au\,(CN)_2^-$$
$$K\,Au\,O_2 \rightarrow K^+ + Au\,O_2^-$$
$$Ag\,(NH_3)_2Cl \rightarrow Ag\,(NH_3)_2^+ + Cl^-$$
$$Cu\,(NH_3)_4\,(NO_3)_2 \rightarrow Cu\,(NH_3)_4^+ + 2NO_3^-$$

(५) क्षार तत्त्वों के ऑक्साइड पानी में विलेय हैं, और विलयन प्रबल क्षारीय होते हैं। पर ताँबे, चाँदी और सोने को ऑक्साइडों की विलेयता बहुत ही कम है, और उनमें केवल हलकी सी भस्मता होती है।

(६) ताँबे के समूह के क्लोराइड, सलफेट आदि लवण पानी द्वारा आसानी से उदविच्छेदित होकर भास्मिक लवण देते हैं। इन क्षारीय लवणों का उदविच्छेदन नहीं होता है।

(७) क्षारीय तत्त्वों के सलफाइड और क्लोराइड पानी में विलेय हैं, पर एकसंयोज्य ताँबे, चाँदी और सोने के क्लोराइड लगभग अविलेय (CuCl, AgCl, AuCl) हैं। इनके सलफाइड भी जैसे CuS अविलेय हैं।

(८) ताँबे के समूह के तत्त्व मुक्त धातु के रूप में भी प्रकृति में पाये जाते हैं (जैसे चाँदी और सोना, और ताँबा भी आसानी से तैयार किया जा सकता है) पर क्षारीय तत्त्व प्रकृति में मुक्त नहीं पाए जाते।

लीथियम, Li

सन् १८१७ में ऑगस्ट आरवेडसन (Aug Arfvedson) ने जो बर्जीलियस (Berzelius) की प्रयोगशाला में काम करता था, इस तत्त्व का पता चलाया। उसने इसके क्षार का नाम **लीथिया** दिया, क्योंकि यह खनिज पदार्थों में पाया गया था, (लीथिया का अर्थ पथरीला है)। आरवेडसन ने पेटालाइट और स्पोड्यूमीन खनिजों से एक तत्त्व प्राप्त किया जो क्षारीय तत्त्वों से इस बात में भिन्न था, कि इसका कार्बोनेट पानी में अविलेय था और इसके क्लोराइड में बहुत प्रस्वेद होता था। बाद को बुन्सन (Bunsen) और करशाफ (Kirchhoff) ने अपने रश्मिचित्रदर्शक द्वारा यह प्रदर्शित किया कि यह तत्त्व न केवल खनिजों में पाया जाता है, इसका विस्तार पशु और वनस्पति जगत् में भी है।

खनिज—लीथियम के चार मुख्य खनिज हैं—

(क) ट्राइफिलाइट—यह लीथियम, सोडियम, लोहे और मैंगनीज का द्विगुण फॉसफेट है—$(Li, Na)_3 PO_4 + (Fe, Mn)_3 (PO_4)_2$, जिसमें १.६ से ३.७ % तक लीथियम है।

(ख) लेपिडोलाइट या लीथियम माइका—$(Li, K, Na)_2 Al_2 (SiO_3)_3, (F.OH)_2$—इसमें १.३ से ५.७% लीथियम है।

(ग) पेटालाइट—यह लीथियम और ऐल्यूमीनियम का सिलिकेट है—$Li\ Al\ (Si_2\ O_5)_2$—इसमें २.७ से १.७ % लीथियम है।

(घ) स्पोड्यूमीन—$Li.\ Al\ (Si\ O_3)_2$—इसमें ३.८ से ५.६ % लीथियम है।

निष्कर्षण—खनिजों से यदि लीथियम प्राप्त करना हो तो नीचे लिखी कोई विधि काम में आ सकती है।

पहली विधि–लेपिडोलाइट से—खनिज को चूने के साथ गलाया जाता है और फिर गले हुए पदार्थ को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं। इस प्रकार लीथियम, पोटैसियम, सोडियम और ऐल्यूमीनियम के विलेय क्लोराइड बन जाते हैं। इन्हें सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ उड़ा कर सलफेटों में परिणत कर लेते हैं। इसके विलयन में फिर अमोनियम ऑक्जेलेट छोड़ते हैं, जिसमें ऐल्यूमीनियम और बचा खुचा कैलसियम अवक्षिप्त हो जाता है जिन्हें छान कर अलग कर देते हैं। अब विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ते हैं। ऐसा करने पर केवल लीथियम कार्बोनेट का अवक्षेप आता है।

दूसरी विधि—लेपिडोलाइट से—खनिज को बेरियम कार्बोनेट, बेरियम सलफेट और पोटैसियम सलफेट के मिश्रण के साथ गलाते हैं। इस प्रकार लेपिडोलाइट का सिलिकेट बेरियम सिलिकेट बन कर गले हुए द्रव्य के नीचे बैठ जाता है। ऊपरी तह में पोटैसियम और लीथियम के सलफेट होते हैं जिन्हें पृथक् कर लिया जाता है। इनके विलयन में फिर बेरियम क्लोराइड डालते हैं, जिससे बेरियम सलफेट का अवक्षेप आ जाता है और पोटैसियम और लीथियम क्लोराइड घुले रहते हैं। विलयन को उड़ाकर सुखा लेते हैं, और फिर पिरीडीन डालते हैं। पिरीडीन लीथियम क्लोराइड को घोल लेती है, और सोडियम और पोटैसियम क्लोराइड को छोड़ देती है।

लेपिडोलाइट

Li, Na, Al, K के सिलिकेट

| Ba CO_3, Ba SO_4 और K_2 SO_4

| के साथ गलाने पर

ऊपरी तह	नीचे की तह
K, Na, और Li के सलफेट	Ba SO_4, Al_2 O_3, सिलिका

| $BaCl_2$

अवक्षेप	निस्यन्द में
Ba SO_4	Li, Na और K के क्लोराइड

| पिरीडीन

विलेय Li Cl

तीसरी विधि—ट्राइफिलाइट से—इस खनिज में लीथियम, सोडियम, लोहे और मैंगनीज के द्विगुण फॉसफेट होते हैं। खनिज को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल लेते हैं, और तब जैसा गुणात्मक परीक्षण में करते हैं, फेरस लवण को नाइट्रिक ऐसिड से गरम करके फेरिक में परिणत कर लेते हैं। इसमें फिर अमोनिया आधिक्य में डालकर ऐसीटिक ऐसिड से अम्लीय करते हैं, और फिर फेरिक क्लोराइड से फेरिक फॉसफेट अवक्षिप्त कर लेते हैं। इस प्रकार फॉसफेट दूर हो जाते हैं। छान कर शेष द्रव्य को गरम करके सुखा लेते हैं। इस द्रव्य में Li, Na और Mn रहते हैं। इनमें बेरियम सलफाइड डाल कर मैंगनीज सलफाइड अवक्षिप्त कर लेते हैं, जिसे छान कर अलग कर दिया जाता है। बेरियम के आधिक्य को सलफ्यूरिक ऐसिड डाल कर अलग कर देते हैं। लीथियम सलफेट जो बच रहा उसे ऑक्ज़ेलिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत करते हैं। लीथियम ऑक्ज़ेलेट जो आया, वह जला कर लीथियम कार्बोनेट में परिणत कर लिया जाता है।

धातुकर्म—सब से पहले डेवी (Davy) ने लीथियम लवणों के विद्युत् विच्छेदन से लीथियम धातु थोड़ी सी मात्रा में तैयार की थी। बाद को

बुनसन (Bunsen) और मेथीसन (Matthiessen) ने १८५५ में यह धातु अधिक मात्रा में बनायी। उन्होंने मोटे पोर्सिलेन की मूषा में लीथियम क्लोराइड को गलाया, और फिर इसका विद्युत् विच्छेदन किया। कोक के कार्बन का ऐनोड या धनद्वार और लोहे के तार का कैथोड या ऋणद्वार लिया। लीथियम धातु कैथोड पर इकट्ठा हुई। यदि अधिक मात्रा में धातु बनानी हो तो पोटैसियम और लीथियम क्लोराइडों के मिश्रण को गलाना चाहिये। पोटैसियम क्लोराइड मिला देने से लीथियम क्लोराइड कम तापक्रम पर ही गल जाता है।

यदि लीथियम क्लोराइड को पिरीडीन में घोल कर विद्युत् विच्छेदन किया जाय, तो भी लीथियम धातु मिल सकती है।

धातु के गुण—लीथियम सबसे हलकी धातु है। चांदी की सी इसमें चमक होती है, यह अन्य क्षार-धातुओं से तो कड़ा होता है पर फिर भी आसानी से काटा जा सकता है। यदि गला कर और भी अधिक तापक्रम तक इसे गरम किया जाय तो श्वेत प्रकाश से युक्त ज्वाला से जलने लगता है। यदि इसे हाइड्रोजन, हैलोजन, कार्बन द्विऑक्साइड, नाइट्रोजन या गन्धक की वाष्पों के वातावरण में गरम किया जाय तो यह इन तत्वों से संयुक्त हो जाता है। इन यौगिकों में से लीथियम नाइट्राइड, Li_3N, विशेष महत्व का है। लीथियम नाइट्रिक ऐसिड के साथ उग्र प्रतिक्रिया करता है, और गन्धक और नमक के तेज़ाबों के साथ भी इस पर प्रतिक्रिया होती है। हाँ, सान्द्र गन्धक के तेज़ाब का इस पर कम प्रभाव पड़ता है।

लीथियम के यौगिक

लीथियम ऑक्साइड, Li_2O—लीथियम धातु को हवा में अथवा लीथियम हाइड्रौक्साइड को रक्त तप्त करके यह बनाया जाता है—

$$4Li + O_2 = 2Li_2O$$

$$2Li(OH) = Li_2O + H_2O$$

यह अन्य गुणों में सोडियम ऑक्साइड के समान है। पानी के साथ इसकी प्रतिक्रिया धीरे-धीरे होती है।

$$Li_2O + H_2O = 2Li(OH)$$

लीथियम परौक्साइड—यह लीथियम हाइड्रौक्साइड पर हाइड्रोजन परौक्साइड की प्रतिक्रिया से बनाया जाता है—

$$2Li\ OH + 2H_2O_2 + H_2O = Li_2O_2.\ H_2O_2.\ 3H_2O$$

प्रतिक्रिया में हाइड्रोजन परौक्साइड का द्विगुण परौक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है। इसे सावधानी पूर्वक फॉसफोरस पंचौक्साइड के ऊपर सुखाया जा सकता है।

लीथियम हाइड्रौक्साइड, Li OH—लीथियम धातु और पानी की प्रतिक्रिया से यह बनता है—

$$2Li + 2\ H_2O = 2Li\ OH + H_2$$

सोडियम की प्रतिक्रिया के समान यह प्रतिक्रिया उग्र नहीं है। लीथियम हाइड्रौक्साइड कास्टिक सोडा के समान श्वेत रवेदार पदार्थ है, पर कास्टिक सोडा की अपेक्षा पानी में यह कम विलेय है।

लीथियम कार्बोनेट, $Li_2\ CO_3$—किसी विलेय लीथियम लवण पर अमोनियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया करके यह बनाया जाता है—

$$Li_2\ SO_4 + (NH_4)_2\ CO_3 = Li_2\ CO_3 \downarrow + (NH_4)_2\ SO_4$$

यह पानी में बहुत ही कम विलेय है (१·५४ ग्राम प्रति १०० ग्राम पानी में 0° पर और १००° पर केवल ०·७२ ग्राम प्रति १०० ग्राम पानी)। इस बात में यह सोडियम कार्बोनेट से भिन्न है। लीथियम कार्बोनेट को रक्ततप्त किया जाय, तो लीथियम ऑक्साइड बन जाता है, इस बात में भी सोडियम कार्बोनेट से भिन्नता है—

$$Li_2\ CO_3 = Li_2O + CO_2$$

मेगनीशियम बाइकार्बोनेट के समान लीथियम बाइकार्बोनेट केवल विलयन में ही स्थायी है। सोडियम बाइकार्बोनेट तो बहुत स्थायी है।

लीथियम ऑर्थोफॉसफेट, $Li_3\ PO_4$—यह मेगनीशियम फॉसफेट के समान पानी में लगभग अविलेय है (०·०३% विलेय)। किसी विलेय लीथियम लवण में सोडियम फॉसफेट का विलयन डाल कर यह अवक्षिप्त किया जा सकता है—

$$Li_2\ SO_4 + Na_2\ HPO_4 \rightarrow Li_2HPO_4 \rightarrow Li_3\ PO_4$$

लीथियम सलफेट, $Li_2SO_4.H_2O$—यह लीथियम हाइड्रौक्साइड और सलफ्यूरिक ऐसिड के संयोग से बनाया जाता है। यह पानी में विलेय है। यह अन्य क्षार-सलफेटों के साथ द्विगुण लवण बनाता है।

लीथियम फ्लोराइड, $Li F$—लीथियम के विलेय लवण में अमोनियम फ्लोराइड विलयन डालने पर इस का अवक्षेप आता है।

$$Li_2 SO_4 + 2NH_4 F = 2Li F \downarrow + (NH_4)_2 SO_4$$

यह पानी में बहुत ही कम विलेय है (१८°c पर १०० ग्राम पानी में ०·२७ भाग)।

लीथियम क्लोराइड, $Li Cl$—यह सोडियम क्लोराइड के समान गुणों वाला है, पर पानी में उस से अधिक अविलेय है। हवा में इसका प्रस्वेदन होता है, और यह कई एलकोहलों में और पिरीडीन में भी विलेय है। लीथियम क्लोराइड लीथियम धातु को क्लोरीन गैस में जलाकर अथवा लीथियम ऑक्साइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनाया जा सकता है।

लीथियम नाइट्राइड, $Li_3 N$—लीथियम साधारण तापक्रम पर ही नाइट्रोजन से प्रतिक्रिया करके थोड़ा बहुत नाइट्राइड बनाता है, पर यदि नाइट्रोजन गैस में इसे गरम किया जाय तो यह ज़ोरों से जलने लगता है।

लीथियम नाइट्राइड पानी के प्रभाव से लीथियम हाइड्रौक्साइड और अमोनिया देता है—

$$Li_3 N + 3H_2O = 3Li (OH) + NH_3$$

लीथियम नाइट्रेट, $Li NO_3$—यह लीथियम हाइड्रौक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। यह पानी और एलकोहलों में भली प्रकार विलेय है।

लीथियम की पहिचान—बुन्सन ज्वाला में लीथियम लवण रखने से ज्वाला का रंग लाल हो जाता है। इसके रश्मिचित्र में दो रेखायें विशेष हैं, एक तो ६१०४ जो हलकी सी है; और दूसरी ६७०८ जो चटक लाल है।

इसके लवणों के विलयन में सोडियम फॉसफेट डालने से लीथियम फॉसफेट का श्वेत अवक्षेप आता है।

सोडियम, Na

धातु की उपलब्धि—सोडियम तत्त्व के अनेक लवणों का प्रचार बहुत दिनों से रहा है, जैसे नमक, सोडा क्षार, शोरा, सुहागा इत्यादि। पर सोडियम धातु सर्वप्रथम सर हम्फ्री डेवी (Davy) ने सन् १८०७ में कास्टिक सोडा के विद्युत् विच्छेदन द्वारा तैयार की।

सोडियम धातु बहुधा ब्रूनर (Brunner) की विधि से तैयार की जाती है। इस विधि में सोडियम कार्बोनेट को कोयले के साथ जलाते हैं—

$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO$$

सोडियम परौक्साइड को भी कोयले के साथ जला कर सोडियम धातु बनायी जा सकती है —

$$3Na_2O_2 + 2C = 2Na_2CO_3 + 2Na$$

कास्टिक सोडा का मेगनीशियम के साथ अपचयन करके भी सोडियम बन सकता है—

$$2NaOH + Mg = 2Na + MgO + H_2O$$

कास्टनर (Castner) की सन् १८८६ की विधि में आयरन कार्बाइड

चित्र ५०—सोडियम बनाने की डाउन्स विधि

से प्राप्त कार्बन के साथ इस्पात की मूषा में कास्टिक सोडा को गरम करके सोडियम बनाते हैं। मूषा की शीर्ष नली में से सोडियम और हाइड्रोजन की वाष्पें निकल कर बाहर आती हैं।

$$6NaOH + 2C = 2Na_2CO_3 + 3H_2O + 2Na$$

आजकल व्यापारिक मात्रा में सोडियम अधिकतर कास्टिक सोडा या सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन द्वारा बनता है—

(१) डाउन्स (Downs) की विधि—इस विधि में पोटैसियम क्लोराइड और फ्लोराइड मिला कर सोडियम क्लोराइड को गलाते हैं, और फिर मिश्रण का विद्युत् विच्छेदन कार्बन के वृत्ताकार धनद्वार और वलयाकार लोहे के कैथोड या ऋणद्वार द्वारा किया जाता है।

$$Na \leftarrow Na^+ \leftarrow NaCl \rightarrow Cl^- \rightarrow Cl$$

+ऋ —ऋ

ऋणद्वार (कैथोड) धनद्वार (ऐनोड)

(२) कास्टनर (Castner) की विधि—इस विधि में गलाया हुआ कास्टिक सोडा लोहे के एक बेलनाकार पात्र में रक्खा जाता है जिसे गैस बर्नरों की ज्वालाओं से गरम करते हैं। तापक्रम ३३०° के लगभग होता है। ऋणद्वार बेलनाकार लोहे का होता है, जो पैंदे से होकर ऊपर तक जाता है। इसके चारो ओर कास्टिक सोडा ठस भरा होता है। धनद्वार निकेल का एक बेलन होता है। इसका संबन्ध तार की जाली के एक बेलन से होता है जो ऋणद्वार के चारों ओर घिरी होती है। विद्युत् विच्छेदन से उत्पन्न सोडियम धातु ऋणद्वार से उठकर कास्टिक सोडा के पृष्ठ पर तैरने लगती है। तार की जाली के विशेष चमचे द्वारा इसे अलग कर लिया जाता है।

चित्र ५१—सोडियम बनाने की कास्टनर विधि

सोडियम के गुण—सोडियम श्वेत धात्विक आभा से युक्त नरम पदार्थ है। यह ढोकों में या मोटी शलाकाओं के रूप में बिकता है। इसकी सतह पर बहुधा हाइड्रौक्साइड की हलकी सी परत जम जाती है, जो चाकू से छील कर अलग कर ली जा सकती है। यह हमेशा मिट्टी के साफ तेल में डुबो कर रक्खा जाता है। यह पानी से हलकी धातु है।

सोडियम धातु द्रव अमोनिया में घुलकर चटक नीले रंग का विलयन देती है। स्वेडवर्ग (Svedberg) की विधि से सोडियम को ईथर में आसृत करके विद्युत् विसर्ग द्वारा इसका कोलायड या श्लैष विलय तैयार किया जा सकता है।

सोडियम ९७·५° पर द्रवीभूत होता है। और ७८४·२° पर उबलता है। इसकी वाष्पें एकपरमाणुक (Na) हैं। ०° पर इसका आपेक्षिक ताप ०·२८ है। यह धातु बिजली की अच्छी चालक है।

सोडियम पर हवा की शीघ्र प्रतिक्रिया होती है, यह हवा में जल उठता है और सोडियम ऑक्साइड और परौक्साइड बनते हैं—

$$4Na + O_2 = 2Na_2O$$
$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

सोडियम की ज्वाला चटक पीले रंग की होती है। इस ज्वाला के रश्मिचित्र में प्रसिद्ध D—रेखायें, ५८९६ A और ५८९० A होती हैं। ये दोनों रेखायें बहुत पास पास होती हैं। रश्मिचित्रण में इनका विशेष उपयोग होता है।

हैलोजन, फॉसफोरस और गन्धक के साथ गरम करने पर सोडियम जल उठता है, और क्रमशः हैलाइड, $Na\ Cl$, $Na\ Br$, आदि, फॉसफाइड, Na_3P, और कई प्रकार के सलफाइड बनते हैं। यह ३६०° पर हाइड्रोजन के साथ भी संयुक्त होता है और अस्थायी हाइड्राइड

$Na H$ बनता है। सोडियम पानी के साथ प्रतिक्रिया करके सोडियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन देता है जैसे पहले कहा जा चुका है।

सोडियम अनेक धातुओं के ऑक्साइड या क्लोराइड के साथ यदि गरम किया जाय, तो लवणों में से वे धातुयें मुक्त हो जाती हैं—

$$2Na + Be\,Cl_2 = 2Na\,Cl + Be$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग करके न केवल बेरीलियम, बल्कि टाइटेनियम, यूरेनियम आदि अन्य धातुएँ भी तैयार की गयी हैं।

सोडियम अमोनिया गैस के साथ **सोडामाइड,** $Na\,NH_2$, देता है—

$$2Na + 2NH = 2Na\,NH_2 + H_2$$

सोडियम धातु पारे के साथ सोडियम संरस (एमलगम) बनाती है जिसका कार्बनिक रसायन में बहुत उपयोग है। सोडियम एलकोहल के साथ सोडियम एलकोहलेट देता है।

सोडियम के ऑक्साइड—सोडियम के दो ऑक्साइड पाये जाते हैं—सोडियम एकौक्साइड, Na_2O ; और सोडियम परौक्साइड, Na_2O_2.

सोडियम एकौक्साइड, Na_2O, अपने विशुद्ध रूपमें शायद ही कभी मिलता हो। यह या तो सोडियम के जलने पर बनता है या तब जब सोडियम ऐज़ाइड, $Na\,N_3$, सोडियम नाइट्राइट या नाइट्रेट के साथ निकेल की मूषा में गरम किया जाता है—

$$3Na\,N_3 + Na\,NO_2 = 2Na_2O + 5N_2$$

सोडियम एकौक्साइड श्वेत ठोस पदार्थ है। यह पानी के साथ उग्रता से संयुक्त होकर सोडियम हाइड्रौक्साइड देता है—

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

सोडियम परौक्साइड, Na_2O_2, तब बनता है जब ऐल्यूमीनियम की तश्तरियों में सोडियम हवा के समुचित प्रवाह में जलाया जाता है—

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

यह पीला चूर्ण पदार्थ है। अन्य परौक्साइडों से यह इस बात में भिन्न है कि यह गरम करने पर विभाजित नहीं होता। यह प्रबल उपचायक पदार्थ है, और इस गुण के कारण प्रयोगशाला में इसका बहुत उपयोग होता है।

जैसा कि पहले कहा जा चुका है, सोडियम परौक्साइड पानी या अम्लों के साथ हाइड्रोजन परौक्साइड और कुछ ऑक्सीजन देता है—

$$Na_2O_2 + 2HCl = 2NaCl + H_2O_2$$
$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + H_2O_2$$
$$2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2$$

पानी के साथ वाली प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है क्योंकि यदि ठंढे कास्टिक सोडा के विलयन में हाइड्रोजन परौक्साइड डाला जाय तो जलयुक्त सोडियम परौक्साइड, $Na_2O_2\ 8H_2O_2$, के मणिभ पृथक् होने लगते हैं।

सोडियम परौक्साइड कार्बन एकौक्साइड के साथ सोडियम कार्बोनेट में परिणत हो जाता है—

$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$$

कार्बन द्विऑक्साइड यदि परौक्साइड में शोषित किया जाय तो ऑक्सीजन निकलता है और कार्बोनेट बनता है—

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O$$

सोडियम परौक्साइड अमोनिया को नाइट्रोजन में उपचित करता है—

$$3Na_2O_2 + 2NH_3 = 6NaOH + N_2$$

इसी प्रकार यह नाइट्रोजन के ऑक्साइडों को नाइट्रेट में और सलफाइड को सलफेट में और क्रोमियम ऑक्साइड को क्रोमेट में परिणत कर देता है।

$$Cr_2O_3 + 3Na_2O_2 + H_2O = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH$$

लोह माक्षिक (pyrites) में कितना गन्धक है, यह जानना हो तो इस खनिज को सोडियम परौक्साइड के साथ गलाओ। ऐसा करने पर गन्धक सलफेट में परिणत हो जायगा जिसे बेरियम क्लोराइड द्वारा अवक्षिप्त करके तौला जा सकता है—

$$2FeS_2 + 15Na_2O_2 = 4Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 11Na_2O$$

सोडियम सेस्क्विऑक्साइड, Na_2O_3—यदि सोडियम धातु को द्रव अमोनिया में घोलकर ऑक्सीजन प्रवाहित किया जाय, तो सोडियम सेस्क्विऑक्साइड अवक्षिप्त होता है—

$$4Na + 3O_2 = 2Na_2O_3$$

कॉस्टिक सोडा, NaOH—सोडियम हाइड्रौक्साइड बनाने की बहुधा तीन विधियाँ हैं—(१) सोडियम और पानी की प्रतिक्रिया से, (२) कैलसियम

हाइड्रौक्साइड और सोडियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया से और (३) सोडियम क्लोराइड के विलयन के विद्युत् विच्छेदन से।

(१) $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$

(२) $Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaOH$

(३) Na एमलगम ← Na^+ ← NaCl → Cl^- ← 2Cl → Cl_2

↓ H_2O ऋणद्वार (कैथोड) धनद्वार (ऐनोड)

NaOH

पहली विधि तो केवल प्रयोगशाला के उपयोग की है, यद्यपि इससे बहुत शुद्ध कास्टिक सोडा तैयार होता है। दूसरी विधि द्वारा बहुत दिनों से कास्टिक सोडा व्यापारिक मात्रा में तैयार होता रहा है, और तीसरी आधुनिक युग की व्यापारिक विधि है।

प्रयोगशाला में शुद्ध कॉस्टिक सोडा तैयार करना—स्रवित जल को २० मिनट उबाल कर इसकी कार्बन द्विऑक्साइड अलग कर दो। जल को एर्लेनमायर (Erlenmeyer) फ़्लास्क में टंढा करो। इस फ़्लास्क के प्रवेश द्वार-पर सोडा-चूना भरी नली लगा दो जिससे पानी में कार्बन द्विऑक्साइड घुल पावे। पानी पर ईथर की ३-४ cm. मोटी तह तैरा दो। अब स्वच्छ सोडियम के छोटे छोटे मटर बराबर टुकड़े पानी में डालो। सोडियम नीचे डूबता तो है, पर ईथर की तह में ही रह जाता है, और ईथर में जो पानी घुला होता है उससे प्रतिक्रिया करके सोडियम हाइड्रौक्साइड देता है।

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

इस विधि में आग लगने की तब तक आशंका नहीं है जब तक ईथर की मोटी तह पानी पर रहे। दुर्घटना तो तभी होती है जब सोडियम पानी और हवा दोनों के संसर्ग में एकदम आवे। जब यथेष्ट सोडियम पानी में घुल जावे तो ईथर को पिपेट से अलग कर दो। विलयन को फिर उबालो, इससे शेष ईथर भी उड़ जायगा। इस प्रकार तैयार कॉस्टिक सोडा के विलयन में सोडियम कार्बोनेट नहीं होता।

सोडियम कार्बोनेट और चूना से कॉस्टिक सोडा बनाना—सोडियम कार्बोनेट या सोडा-राख पहले तो लीब्लांक विधि से ली जाती थी, अब

सौलवे (Solway) विधि से। चूने के पत्थर को आग में तपाकर चूना (CaO) तैयार किया जाता है, और फिर चूने को पानी में बुझाया जाता है। बुझे हुए चूने को पानी के साथ मिला कर दूध ऐसा कर लेते हैं (२५० भाग पानी में १ भाग चूना विलेय है)। अब इसमें सोडा-राख की उचित मात्रा मिला दी जाती है। रासायनिक प्रतिक्रिया की सुविधा के लिए मिश्रण में तप्त भाप प्रवाहित की जाती है, जिससे प्रतिक्रिया में ६१ % सफलता प्राप्त होती है—

$$Na_2CO_3 + Ca\ (OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$$

प्रतिक्रिया में जो कैलसियम कार्बोनेट बनता है वह सर्वथा अविलेय है। इसे छान कर पृथक् कर देते हैं।

छने हुए द्रव को, जो वस्तुतः दाहक द्रव होता है केस्टनर ऊष्मकों (Kestner evaporators) में ५० प्रतिशत सान्द्रता तक उड़ाते हैं। फिर इस विलयन को लोहे के कड़ाहों में गरम करके सुखा लेते हैं। सूखे कास्टिक सोडा की चाहें पेन्सिल सी छड़ें (शलाकायें) बना लेते हैं, या ड्रमों में इसके ढोके ही भर दिए जाते हैं।

केस्टनर ऊष्मक—इसमें नलियों की एक शृंखला होती है जिसके बाहर के खोल में भाप प्रवाहित होती रहती है। नलियों में द्रव नीचे की ओर से घूमता है, दाब कम रक्खा जाता है, और फेन अलग करने के लिए एक पंखदार योजना होती है। भाप की गरमी से विलयन का पानी उड़ जाता है, और शुष्क कॉस्टिक सोडा रह जाता है।

विद्युत् विच्छेदन द्वारा कास्टिक सोडा तैयार करना—यह विधि अति आधुनिक है, और अधिकांश कास्टिक सोडा अब इसी विधि से तैयार किया जाता है। यह स्पष्ट है कि जब सोडियम क्लोराइड के विलयन का विद्युत् विच्छेदन किया जायगा तो कैथोड (ऋण द्वार) पर सोडियम धातु और ऐनोड (धन द्वार) पर क्लोरीन निकलेगा। यह सोडियम धातु पानी के संपर्क में आते ही कास्टिक सोडा और हाइड्रोजन देगी। कास्टिक सोडा पानी में घुल जायगा। इस विधि में विशेष कठिनाई इस बात की है कि पानी में घुले नमक को कास्टिक सोडा से कैसे पृथक् कर लिया जाय।

आज कल विद्युत् विच्छेदन के लिए दो प्रकार की सेलों (विद्युत् घट)

का प्रयोग होता है। एक तो वे जिनमें ऋण और धनद्वार छिद्रमय आवरण से (porous diaphragm) अलग अलग किए होते हैं। और दूसरी वे सेलें जिनमें ऋण द्वार कैथोड या पारे का होता है।

(१) छिद्रमय आवरण वाली सेलें—इनमें नेलसन सेल (Nelson cell) सबसे मुख्य है, जिसके कुछ सुधरे रूप भी प्रचलित हैं।

इसमें भीतर की ओर एक चूल्हाकार—U—सेल होती है जिसकी दीवारें छिद्रमय एसबेस्टस की होती हैं। इसमें ग्रेफाइट का एक ऐनोड या धन द्वार होता है जिसे बिजली की मुख्य लाइन से संयुक्त कर देते हैं। छिद्रमय एसबेस्टस आवरण का संयोग सीधे ही छिद्रमय इस्पात के कैथोड या ऋण द्वार से होता है। इसे बिजली के ऋण द्वार से संयुक्त कर देते हैं। नमक के विलयन को सेल में रखते हैं, और ऐसा स्वयं-योजित विधान होता है कि विलयन सदा एक तल तक ही रहे। विलयन धीरे धीरे एसबेस्टस आवरण में होकर टपकता रहता है, और इसी समय इसका विद्युत् विच्छेदन हो जाता है—

चित्र ५२—नेलसनसेल

$$\uparrow H_2 + NaOH \leftarrow Na \leftarrow Na^+ \leftarrow NaCl \rightarrow Cl^- \rightarrow \dot{Cl} \rightarrow Cl_2 \uparrow$$

H_2O + ऋ —ऋ

ऋण द्वार (कैथोड) धन द्वार (ऐनोड)

ऐनोड पर क्लोरीन गैस निकलती है जो सेल से बाहर चली जाती है। कास्टिक सोडा का विलयन छिद्रमय इस्पात के ऋण द्वार में से रिस कर नीचे बाहर के खोल में बह आता है। इस बाहर के खोल में बराबर भाप बहती रहती है, जिससे द्रव बराबर गरम रहता है। इस गरमी से कास्टिक सोडा कैथोड से बाहर रिस कर आने में सरलता होती है।

इस प्रकार कास्टिक सोडा का जो विलयन मिला, उसे उड़ा कर ठोस कास्टिक सोडा प्राप्त कर लिया जाता है।

पारे के कैथोड वाली सेलें—इन सेलों द्वारा अतिशुद्ध पारा तैयार होता है। पर इनमें छिद्रमय आवरण वाली सेलों की अपेक्षा बिजली का खर्चा अधिक पड़ता है। इनमें पारे का खर्चा भी अधिक है। जिस कारखाने में ६००० अश्वबल की शक्ति का उपयोग किया जाता है उसमें ७२ टन पारा चाहिए। यह ठीक है कि यह सब पारा खर्च नहीं हो जाता, फिर भी मूल खर्चा तो अधिक बैठता है।

आधुनिक प्रणाली की इन सेलों में कार्बन का ऐनोड (धनद्वार) होता है और सेल के धरातल पर जो पारा बराबर बहता रहता है वह कैथोड (ऋणद्वार) का काम करता है। विद्युत् विच्छेदन द्वारा कार्बन एनोडों पर क्लोरीन पैदा होता है और पारे के कैथोड पर सोडियम आता है। यह सोडियम वहीं पारे में घुल जाता है। पारे और सोडियम का यह एमलगम बह कर एक तसले में आता है जिसमें पानी प्रवाहित होता रहता है। इस स्थल पर सोडियम और पानी में प्रतिक्रिया होती है और इस प्रकार कास्टिक सोडा तैयार हो जाता है। सोडियम निकल जाने पर जो पारा मुक्त हो जाता है, उसका कैथोड पर फिर उपयोग किया जाता है। कास्टिक सोडा का विलयन सुखा कर क्षार को शलाकाओं (sticks) में परिणत कर लेते हैं।

सोडियम हाइड्रौक्साइड के गुण—यह श्वेत ठोस पदार्थ है जो शलाकाओं, ढोकों, बुन्दियों, या चूर्ण के रूप में बेचा जाता है। इसके हलके विलयनों में साबुन का सा स्वाद और क्षार का सा चिकनाहट वाला स्पर्श होता है। इसके सान्द्र या गाढ़े विलयनों में दाहक गुण होते हैं। इसमें त्वचा भी घुलने लगती है। यदि कोई इसे पी जाय तो उसके गले की और पेट की श्लेष्मा आहत हो जाती है। अतः पिपेट से खींचते समय सावधानी रखनी आवश्यक है। अनेक प्रकार के कार्बनिक पदार्थ इसमें घुल जाते हैं, इसी लिए इसका नाम "कास्टिक" पड़ा था।

सोडियम हाइड्रौक्साइड ३१८° पर पिघल कर स्वच्छ द्रव देता है। इसमें जल-ग्राहकता के प्रबल गुण हैं। हवा में खुले रह जाने पर इसमें प्रस्वेद होने लगता है। यह हवा से कार्बन द्विऑक्साइड शोषित करके कार्बोनेट में भी परिणत हो जाता है।

कास्टिक सोडा की पानी में विलेयता बहुत अधिक है और घुलने पर गरमी भी बहुत पैदा होती है। ०° पर १०० ग्राम पानी में ४२ ग्राम, और ११०° पर ३६५ ग्राम घुलता है। यह जल के साथ बहुत से हाइड्रेट बनाता है, जिनमें से १२°—६२° पर बनने वाला $NaOH.H_2O$ हाइड्रेट ही स्थायी है।

कास्टिक सोडा एलकोहल में बहुत कम घुलता है। इस बात में यह कास्टिक पोटाश से भिन्न है जिसकी एलकोहल में विलेयता अधिक है।

कास्टिक सोडा से होने वाली प्रतिक्रियाओं का यथा-स्थान उल्लेख किया जायगा। क्षारीय धातुओं को छोड़ कर शेष सब धातुओं के लवणों से यह हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त कर देता है। कुछ ये अवक्षेप कास्टिक सोडा के आधिक्य में फिर घुल जाते हैं। तत्त्वों के साथ इसकी जो प्रतिक्रिया होती है उसके सम्बन्ध में यह ध्यान रखना चाहिए कि दोनों मिल कर उस तत्त्व के **ऑक्सि-ऐसिड का सोडियम लवण बनाते** हैं और हाइड्रोजन निकलता है। यदि उस तत्त्व का कोई हाइड्राइड भी बनता हो, तो वह हाइड्राइड या उसी हाइड्राइड और कास्टिक सोडा की प्रतिक्रिया से कोई लवण भी बन जाता है। नीचे के उदाहरणों से यह स्पष्ट हो जायगा।

$$2NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$
$$2NaOH + 2Al + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2$$
$$2NaOH + Zn = Na_2ZnO_2 + H_2$$
$$3NaOH + 4P + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3$$
$$6NaOH + 12S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_5 + 3H_2O$$
$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O$$
$$6NaOH + 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$
$$2NaOH + Br_2 = NaBr + NaOBr + H_2O$$

सोडा या सोडियम कार्बोनेट

भारतवर्ष में रेह या सज्जी मिट्टी बड़ी प्रसिद्ध है। बुल्ढाना ज़िले की लोनर झील में भी सोडियम कार्बोनेट अच्छी मात्रा में होता है। इसमें सोडियम सलफेट भी थोड़ी सी मात्रा में मिला रहता है, और यह मिश्रण खारी या खार (क्षार) के नाम से प्रसिद्ध है। सज्जी मिट्टी का उपयोग कपड़े धोने और साबुन बनाने के काम में होता है। नरम चमड़ा तैयार करने में भी यह काम आती है। चम्पारन, मुज़फ्फरपुर, सारन, बनारस, आज़मगढ़,

जौनपुर और गाज़ीपुर में यह काफी होती है। कानपुर, हाथरस, मथुरा और शाहजहांपुर में भी पायी जाती है। कानपुर के एक नमूने में २७.०२% Na_2CO_3, ४·२८% $NaHCO_3$ और ३३·६३% Na_2SO_4 था। संयुक्त प्रान्त के नोना लगे प्रान्तों से ८,३२१,००० टन अशुद्ध सज्जी प्राप्त हुई।

१८ वीं शताब्दी के अन्त तक हमारे देश में लकड़ी को जलाकर जो राख बचती थी, उससे क्षार का काम लिया जाता रहा। यह यवक्षार या जौखार कहलाती थी। यह पोटाश कार्बोनेट थी। समुद्र के किनारे के नरकुलों को जलाने से सोडियम कार्बोनेट वाली राख मिलती है। प्राकृतिक लोना या त्रोना (trona) सोडियम कार्बोनेट और बाइकार्बोनेट का मिश्रण ($Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O$) है।

सोडियम कार्बोनेट के व्यवसाय की आजकल चार विधियाँ हैं—(१) प्राकृतिक सोडा से शुद्ध सोडा प्राप्त करना; (२) लीब्लांक विधि जो अब लगभग छोड़ी जा चुकी है; (३) अमोनिया सोडा या सौलवे विधि; और (४) विद्युत् विच्छेदन से प्राप्त कास्टिक सोडा द्वारा।

प्राकृतिक सोडा—मागधी (Magadi) में लगभग २००० लाख टन सोडा का एक भंडार है। इसे आग में जला कर निर्जल सोडियम कार्बोनेट बनाते हैं। इसके ढोने का खर्चा बहुत है, वैसे यह सोडा का सबसे सस्ता भंडार है।

लीब्लांक विधि—सन् १७७५ में फ्रैंञ्च रॉयल एकेडेमी ने एक पारितोषिक साधारण नमक को सोडा में परिणत करने के लिए घोषित किया। यह पारितोषिक निकोलस लीब्लांक (Nicholas Leblanc) को १७९० में प्राप्त हुआ। ड्यूक आव् आर्लीयन्स की आर्थिक सहायता से सेंट डेनिस स्थान पर सोडा बनाने का एक कारखाना खोला गया। बाद को फ्रैंच नेशनल कन्वेन्शन ने लीब्लांक का यह पेटेण्ट जब्त कर लिया। बेचारा लीब्लांक बहुत गरीब हो गया, अन्त में आत्महत्या करके उसने अपने दुःखी जीवन का अन्त किया।

लीब्लांक की विधि से सोडा तैयार करने के लिए नमक, कोयला और सलफ़्यूरिक ऐसिड इन तीन चीजों की आवश्यकता पड़ती है। इस विधि के दो अंग हैं—

पहला अंग—पहली बात तो यह है कि नमक अर्थात् सोडियम क्लोराइड सलफ़्यूरिक ऐसिड द्वारा सोडियम हाइड्रोजन सलफेट में परिणत किया जाय।

यह हाइड्रोजन सलफेट यदि नमक के साथ रक्ततप्त किया जाय तो सामान्य सोडियम सलफेट बन जायगा। प्रतिक्रियाओं से जो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनता है, वह पानी में घोल कर अलग बेचा जा सकता है—

चित्र ५३—लीब्लांक विधि का पहला अंग

क—भट्टी और कड़ाह जिसमें नमक और सलफ्यूरिक ऐसिड गरम करते हैं

च—स्तम्भ में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड।

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

[हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड क्योंकि नमक से इस प्रकार बनाया जाता है, इसीलिए इसे नमक का तेजाब कहते हैं। इसका उपयोग क्लोरीन और ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण) बनाने में किया जाता है।]

इस विधि द्वारा प्राप्त सोडियम सलफेट को "साल्टकेक" (salt cake) या "लवण रोटिका" कहते हैं।

दूसरा अंग—पहले अंग में प्राप्त साल्टकेक या लवण रोटिका को फिर पीसा जाता है, और इसमें उतनी ही खड़िया और आधा भाग कोयला और कोक मिलाया जाता है, और फिर इस मिश्रण को भ्रामक मिट्टी (rotatory furnace) में गलाते हैं। इस प्रतिक्रिया में सलफेट अपचित होकर सलफाइड बन जाता है। यह सलफाइड खड़िया से प्रतिकृत होकर सोडियम कार्बोनेट और कैलसियम सलफाइड देता है।

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

अथवा

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 4C = Na_2CO_3 + CaS + 4CO$$

साल्टकेक खड़िया कोक

इस प्रकार जो मिश्रण प्राप्त होता है, उसे पानी से प्रभावित करते हैं। ऐसा करने पर सोडियम कार्बोनेट तो पानी में घुल जाता है और कैलसियम सलफाइड कीचड़ के रूप में बच जाता है। विलयन में से सोडियम कार्बोनेट का मणिभीकरण कर लेते हैं।

एक समय था कि कैलसियम सलफाइड का कीचड़ कारखानों के लिये वैसी ही जटिल समस्या था जैसे कि चीनी के कारखानों के लिए चोटा था। यह हम आगे बतावेंगे कि चान्स (Chance) नामक व्यक्ति ने इस कीचड़ से गंधक कैसे निकाला।

चान्स की विधि द्वारा क्षारीय कारखानों के कीचड़ से गन्धक प्राप्त करना—यह ऊपर कहा जा चुका है कि लीब्लांक विधि में कैलसियम सल-

फाइड के रूप में गंधक कीचड़ में फिंक जाता था। चान्स की विधि में इस कीचड़ को लोहे के बेलनाकार पात्रों में रख कर चूने की भट्टियों में से निकले कार्बन द्विऑक्साइड को उसमें प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर निम्न प्रतिक्रियायें होती हैं—

$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$$
$$CaS + H_2S = Ca\ (HS)_2$$
$$Ca\ (HS)_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + 2H_2S$$

इस प्रकार कीचड़ का समस्त गंधक हाइड्रोजन सलफाइड गैस बनकर बाहर निकलता है। इस गैस में हवा की यथोचित मात्रा मिलाई जाती है और फिर क्लौस (Claus.) भट्टी में जिसमें फेरिक ऑक्साइड होता है इस मिश्रण को प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर हाइड्रोजन सलफाइड उपचित होकर गंधक बन जाता है। फेरिक ऑक्साइड इस प्रतिक्रिया में उत्प्रेरक का काम करता है—

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

क्लौस भट्टी को आरम्भ में तो गरम करना पड़ता है, पर बाद को प्रतिक्रिया में स्वयं इतनी गरमी निकलती है कि भट्टी बराबर गरम रहती है। इस विधि से प्राप्त गन्धक बहुत शुद्ध होता है, और गंधक के यौगिक तैयार करने में काम आता है।

आज कल जब से सौलवे विधि का प्रचार बढ़ गया है लीब्लांक विधि से सोडियम कार्बोनेट नहीं बनाया जाता। लीब्लांक विधि का केवल पहला अंग काम करता है—अर्थात् इससे सोडियम सलफेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड तैयार करते हैं। **सोडियम सलफेट** के शुद्ध मणिभ Na_2SO_4, $10H_2O$, **ग्लौबर लवण** (Glauber's Salt) कहलाते हैं, इसका उपयोग काँच, रंगसाजी और ओषधियों में बहुत होता है।

सोडा बनाने की अमोनिया-सोडा अर्थात् सौलवे विधि—साधारण नमक से इस विधि द्वारा भी सोडा बनाया जाता है। इस विधि में साधारण नमक, चूने का पत्थर जिससे चूना और कार्बन द्विऑक्साइड मिलता है, और अमोनिया (जो कोल गैस के कारखानों से मिलती थी), इन तीन चीज़ों का विशेष उपयोग होता है। रासायनिक प्रतिक्रिया बड़ी सरल है। नमक के सान्द्र विलयन को पहले अमोनिया से और फिर कार्बन द्विऑक्साइड से बारी बारी से संयुक्त करते रहते हैं।

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4Cl + NaHCO_3$$

वस्तुतः अमोनिया की क्षारता के आधार पर ही कार्बोनेट आव् सोडा में क्षारता आती है। इस प्रतिक्रिया में सोडियम बाइकार्बोनेट, जो कम विलेय है अवक्षिप्त हो जाता है, और अमोनियम क्लोराइड विलयन में रहता है।

अमोनियम क्लोराइड को चूने के पत्थर से निकले चूने के साथ प्रतिकृत करके अमोनिया फिर प्राप्त कर लेते हैं—

$$2NH_4Cl + CaO = 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

इस अमोनिया का फिर सोडियम बाइकार्बोनेट बनाने में उपयोग होता है। यह क्रम बराबर चलता रहता है।

सोडियम बाइकार्बोनेट के अवक्षेप को छान कर सुखा लेते हैं। अब इसे यदि भट्टी में गरम किया जाय तो यह सोडियम कार्बोनेट में परिणत हो जाता है—

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

प्रतिक्रिया में निकले कार्बन द्विऑक्साइड का फिर उपयोग कर लेते हैं। इस प्रकार सौलवे (Salvay) विधि में भी प्रतिक्रियाओं का चक्र निरन्तर चलता रहता है।

वस्तुतः यदि देखा जाय, तो स्पष्ट है कि चूने के पत्थर से निकले चूने की क्षारता के आधार पर अमोनिया की क्षारता प्राप्त होती है, और इसकी क्षारता ही सोडियम बाइकार्बोनेट और फिर कार्बोनेट को क्षारता देती है।

चित्र ५४—कार्बोनेटकारक स्तम्भ

सौलवे विधि का चित्रण

सौलवे के बिधि वस्तुतः ६ भागों में पूरी होती है—

(१) चूने के पत्थर को भट्टी में गरम करके चूना और कार्बन द्विऑक्साइड बनाते हैं—

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

(२) संतृप्तीकरण के हौज में ३० प्रतिशत नमक का विलयन लिया जाता है। अमोनिया के एक भभके से अमोनिया नीचे से ऊपर को शोषण स्तम्भ में उठती है, और नमक का विलयन ऊपर से नीचे को गिरता है। स्तम्भ के बीच में छेददार खाने होते हैं। पुनरोत्पादक यंत्रों से आयी हुई अमोनिया में थोड़ा कार्बन द्विऑक्साइड भी होता है। यदि नमक के विलयन में कैलसियम या मेगनीशियम लवणों की अशुद्धियाँ हों तो वे अवक्षिप्त हो जाती हैं—

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$
$$MgCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = MgCO_3 + 2NH_4Cl$$

साफ द्रव ही कार्बोनेटकारक स्तम्भ में पहुँचता है।

(३) **कार्बोनेटीकरण**—यह कार्बोनेटकारक स्तम्भ में होता है (चित्र ५४)। यह स्तम्भ ६ फुट व्यास का और ७० ६० फुट ऊँचाई का होता है। इसमें बहुत से आवरण होते हैं। प्रत्येक आवरण लोहे के प्लेट का होता है जिसके बीच में छेद होता है और छेद के ऊपर छेददार एक गोल मुड़ा प्लेट और ढका होता है। स्तम्भ में नीचे से ऊपर को कार्बन द्विऑक्साइड गैस चढ़ती है। अमोनियक नमक का विलयन ऊपर से नीचे को गिरता है। यहाँ निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$\left.\begin{array}{l} 2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3 \\ (NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3 \end{array}\right\}$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl$$

सोडियम क्लोराइड इस प्रकार सोडियम बाइकार्बोनेट में परिणत हो जाता है, जो कम विलेय होने के कारण अवक्षिप्त हो जाता है।

(४) **रोटेरी फिल्टर में पृथक् करना**—गाढ़े दूध के समान द्रव को घूमते हुए शून्य-फिल्टरों (छन्नों) में भेजा जाता है। सोडियम बाइकार्बोनेट तो कपड़े के छन्नों (फिल्टरों) पर रह जाता है जिन्हें चाकू के फलों से अलग कर लेते हैं। शेष द्रव में अमोनियम क्लोराइड होता है। इसे अमोनिया-पुनरुत्पादक स्तम्भ में भेज देते हैं।

(५) सोडियम बाइकार्बोनेट को आग से तपा कर कार्बोनेट में परिणत करते हैं। यह काम विशेष बेलनाकार पात्रों में होता है।

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

(६) पहले भाग में उत्पन्न चूने (CaO) के साथ अमोनियम क्लोराइड के विलयन को मिलाते हैं। इस प्रकार अमोनिया का विलयन मिलता है। इसे एक स्तम्भ में (जो कार्बोनेटकारक स्तम्भ का सा ही होता है) ऊपर से नीचे को टपकाते हैं। नीचे से ऊपर को तप्त भाप प्रवाहित की जाती है। इसकी गरमी से अमोनिया गैस वाष्प बन कर विलयन से बाहर निकल आती है। इसका उपयोग अमोनिया शोषकों में फिर किया जाता है—

$$2NH_4Cl + CaO + H_2O = CaCl_2 + 2NH_4OH$$

$$NH_4OH \text{ (विलयन)} + H_2O \text{ (भाप)} = NH_3\text{(भाप)} + H_2O \text{ (पानी)}$$

विद्युत् विच्छेदन से प्राप्त कास्टिक सोडा से सोडा बनाना—यह कहा जा चुका है कि सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से कास्टिक सोडा बनता है। आजकल बहुधा इस कास्टिक सोडा में कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करके सोडियम बाइकार्बोनेट बना लेते हैं—

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

सोडियम कार्बोनेट के गुण—सोडियम कार्बोनेट या तो निर्जल रूप में या एक-हाइड्रेट या दश-हाइड्रेट के रूप में पाया जाता है। इसके दो सप्तहाइड्रेट भी होते हैं, जिनमें से एक अस्थायी है और दूसरा केवल ३०° और ३७.५° के बीच में स्थायी है। निर्जल कार्बोनेट श्वेत ठोस पदार्थ है जो रक्तताप पर (८५०° के निकट) पिघलता है। पानी डालने से यह गरम हो उठता है और एक-हाइड्रेट बनता है। यदि ३२.०° के नीचे के तापक्रम पर सामान्य रीति से इसका मणिभीकरण किया जाय तो दशहाइड्रेट, $Na_2CO_3\ 10H_2O$, के मणिभ प्राप्त होते हैं जिन्हें सोडा मणिभ या धोने का सोडा कहते हैं। ये मणिभ बड़े बड़े और पारदर्शक होते हैं। यह लवण पुष्पण प्रदर्शित करता है, हवा में रख छोड़ने पर इसका पानी सूखने लगता है और यह एक-हाइड्रेट, $Na_2\ CO_3.H_2O$ में परिणत हो जाता है। बहुत देर हवा में खुला पड़ा रहे तो कुछ बाइकार्बोनेट भी बन जाता है। यदि दश-हाइड्रेट को गरम किया जाय तो यह ३५° पर पिघलता है, और अधिक गरम करने पर एक-हाइड्रेट में बदल जाता है।

सप्त हाइड्रेट, $Na_2\ CO_3.\ 7H_2O$—इसे बनाने की विधि इस प्रकार है—४० भाग दश-हाइड्रेट और ८-१० भाग पानी मिलकर कुप्पी में उबालो जब तक कि सब न घुल जाय, और एक-हाइड्रेट का जमना बन्द न हो जाय। कुप्पी में से काँच की दो नलियाँ लगा हुआ कार्क कसो। लवण के ऊपर एलकोहल डालो। जैसे जैसे एलकोहल लवण में घुसेगा, आयताकार मणिभ जमने लगेंगे जो सप्तहाइड्रेट के हैं। ये मणिभ ३०°-६७.५° तापक्रम की सीमा में ही स्थायी हैं।

सोडियम कार्बोनेट के क्षारीय गुणों का रसायन शास्त्र में बहुत उपयोग होता है। यथा स्थान उनका उल्लेख होगा।

सोडियम बाइकार्बोनेट, $NaHCO_3$—यह कहा जा चुका है कि सौल्वे विधि द्वारा पहले बाइकार्बोनेट ही बनता है। पर लगभग यह सभी

कार्बोनेट में परिणत कर लिया जाता है। सोडियम कार्बोनेट के नम मणिभ पर या उसके सान्द्र विलयन में यदि कार्बन द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय तो बाइकार्बोनेट का अवक्षेप आवेगा क्योंकि यह कार्बोनेट की अपेक्षा बहुत कम विलेय है—

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

इसे ठंढे पानी से धोया जा सकता है, और फिर सुखा लिया जाता है। इसके मणिभ श्वेत रंग के होते हैं, जिनका स्वाद मज़ेदार होता है, इसलिए खाने के काम आता है। १०० ग्राम पानी में १०° पर यह ८·२ ग्राम विलेय है। १००° तक गरम करने पर यह विभाजित होने लगता है, और पूर्णतः कार्बोनेट में परिणत किया जा सकता है।

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

शुद्ध सोडियम बाइकार्बोनेट का विलयन फीनोलथैलीन के साथ लाल रंग नहीं देता (कार्बोनेट का विलयन लाल रंग देता है)। पर मेथिल ऑरेंज के प्रति इसकी थोड़ी सी क्षारता है। यह विचित्र बात है कि यह क्षारता लिए हुए एक ऐसिड लवण है। पानी में बाइकार्बोनेट आयन का उदविच्छेदन कुछ अंश तक इस प्रकार होता है।

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3$$

यदि इसके विलयन को उबाला जाय तो इसीलिये कार्बन द्विऑक्साइड के बुदबुदे निकलने लगते हैं—

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$$

बहुत देर तक उबालने पर बाइकार्बोनेट का विलयन लगभग पूर्णतः कार्बोनेट के विलयन में परिणत हो जाता है। (फीनोलथैलीन डाल कर इस की जाँच की जा सकती है)।

सोडियम सेसक्वि-कार्बोनेट, $Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O$.—

यह कार्बोनेट और बाइकार्बोनेट का समाणु मिश्रण है। यदि दोनों की समाणु मात्रा मिला कर गरम पानी में घोल कर ३५° तक ठंढी की जाय तो सोडियम सेसक्वि-कार्बोनेट (एकार्ध कार्बोनेट) के एकानत मणिभ प्राप्त होते हैं। प्रकृति में जो ट्रोना मिलता है वह यही है। इन रवों में न प्रस्वेदन होता है और न पुष्पण। बृटिश ईस्ट एफरीका के मागधी स्थानों में इनका अच्छा भंडार है।

सोडियम सायनाइड, Na CN—(१) सोडियम सायनाइड हाइड्रोसायनिक ऐसिड को कास्टिक सोडा में शिथिल करके बनाया जा सकता है। कोल गैस में बहुधा यह हाइड्रोसायनिक ऐसिड होता है, और इसमें अमोनिया भी होती है। दोनों के मिश्रण को बहुधा ताँबे के लवणों के विलयन में सोखा जाता है। ऐसा करने पर अमोनियम क्यूप्रोसायनाइड बनता है—

$$CuSO_4 + 2NH_3 + 4HCN = (NH_4)_2\,Cu(CN)_3 + H_2SO_4 + CN$$

इस संकीर्ण लवण को यदि हलके सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा प्रतिकृत किया जाय तो हाइड्रोसायनिक ऐसिड फिर निकलेगा जिसे कास्टिक सोडा के विलयन से सोखा जा सकता है—

$$(NH_4)_2\,Cu\,(CN)_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2\,SO_4 + 2HCN + CuCN$$
$$NaOH + HCN = NaCN + H_2O$$

क्यूप्रस सायनाइड, Cu CN, अविलेय पदार्थ है। इसे छान कर फिर हाइड्रोसायनिक ऐसिड के शोषण में काम ला सकते हैं।

$$2NH_3 + 2HCN + CuCN = (NH_4)_2\,Cu\,(CN)_3$$

(२) सोडियम फेरोसायनाइड को अकेले अथवा सोडियम के साथ गरम करके भी सोडियम सायनाइड बना सकते हैं—

$$Na_4Fe\,(CN)_6 = 4NaCN + FeC_2 + N_2$$
$$N_4Fe\,(CN)_6 + 2Na = 6NaCN + Fe$$

(३) **आजकल अधिकांश सोडियम सायनाइड सोडामाइड**, $NaNH_2$, को कार्बन के साथ तपाकर बनाते हैं। सोडामाइड बनाने के लिए सोडियम धातु को गलाते हैं और ३००°-४००° तापक्रम पर अमोनिया के संसर्ग में लाते हैं—

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

इस सोडामाइड को फिर रक्त-तप्त कोयले पर छोड़ते हैं—

$$2NaNH_2 + C = Na_2CN_2 + 2H_2$$

प्रतिक्रिया में पहले तो **सोडियम सायनेमाइड**, Na_2CN_2, बनता है, यह बाद में कुछ और कार्बन से प्रतिकृत होकर सोडियम सायनाइड देता है—

$$Na_2CN_2 + C = 2NaCN$$

(४) थोड़ा सा मामूली सोडियम सायनाइड कैलसियम सायनेमाइड (अर्थात् नाइट्रोलिम) को नमक या सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाकर भी बनाते हैं—

$$CaCN_2 + C + 2NaCl = 2NaCN + CaCl_2$$

सोडियम सायनाइड श्वेत पदार्थ है और परम विषैला है। पानी में इसका विलयन थोड़ा सा उदविच्छेदित हो जाता है जिससे विलयन में हाइड्रोसायनिक ऐसिड की गन्ध आती रहती है—

$$NaCN + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HCN$$

इसका उपयोग सोने की धातु-प्रक्रिया में बहुत होता है।

सोडामाइड, $NaNH_2$—इसका उल्लेख ऊपर आ चुका है। गेलूसाक (Gay Lussac) और थेनार्ड (Thenard) ने शुष्क अमोनिया और सोडियम के ३००° पर संघर्ष से इसे तैयार किया था—

$$2Na + 2NH_5 = 2NaNH_2 + H_2$$

शुद्ध सोडामाइड तो श्वेत मोम ऐसा होता है, पर मामूली पदार्थ में कुछ हरा सा रंग होता है। यह गरम करने पर २१०° पर पिघलता है। पानी के संसर्ग से कास्टिक सोडा और अमोनिया देता है—

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$

कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में गरम किये जाने पर सायनेमाइड और कार्बोनेट देता है—

$$2NaNH_2 + 2CO_2 = H_2O + CN{:}\,NH_2 + Na_2CO_3$$

नाइट्रस ऑक्साइड के प्रवाह में गरम होने पर सोडियम ऐज़ाइड देता है—

$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$$

सोडियम नाइट्राइड, Na_3N—लीथियम नाइट्राइड के समान नहीं पाया जाता।

सोडियम नाइट्राइट $NaNO_2$.—(१) यह अधिकतर सोडियम नाइट्रेट को कार्बन और चूने के साथ गरम करके बनाया जाता है।

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

$$2NaNO_3 + C + Ca(OH)_2 = 2NaNO_2 + CaCO_3 + H_2O.$$

चूने के प्रयोग से कार्बन द्विऑक्साइड जैसे ही बनती है वैसे ही सोखती जाती है।

(२) कोयले और चूने के स्थान में सीसा या लोहे से भी सोडियम नाइट्रेट का अपचयन किया जासकता है—

$$2NaNO_3 + Pb = PbO + NaNO_2$$

ढलवाँ लोहे के कड़ाहों में सीसा और शोरे को ४००° तक गरम करते हैं। गलित पदार्थ को फिर पानी द्वारा खलभलाया जाता है। लेड ऑक्साइड का कीचड़ नीचे बैठ जाता है। विलयन को छान लेते हैं, और उड़ा कर सुखा लेते हैं। इस विधि में केवल यह अवगुण है कि सीसा का विष कुछ अंश तक नाइट्राइट से मिल जाता है।

(३) सोडियम नाइट्रेट और कास्टिक सोडा के मिश्रण को गलाते हैं और फिर इसमें पिसा हुआ गन्धक थोड़ा थोड़ा करके डालते हैं। विस्फोट के साथ प्रतिक्रिया आरंभ होती है—

$$3NaNO_3 + 2NaOH + S = 3NaNO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

प्रतिक्रिया समाप्त होने के अनन्तर गलित पदार्थ को पानी द्वारा खलभला कर विलयन को अलग कर लेते हैं। इसे सुखाकर सोडियम नाइट्राइट के रवे प्राप्त कर लिये जाते हैं।

(४) आधुनिक विधि में वायुमंडल के नाइट्रोजन अथवा अमोनिया का विद्युत् उपचयन किया जाता है। विद्युत् चिनगारियों की उपस्थिति में ये दोनों पदार्थ ऑक्सीजन से संयुक्त हो जाते हैं, और नाइट्रोजन के ऑक्साइड बनते हैं—

(क) $N_2 + O_2 = 2NO$ (विद्युत् चाप में, ३५००° पर)
$2NO + O_2 = 2NO_2$ (६००° के नीचे)

(ख) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ (प्लैटिनम उत्प्रेरक, ६००° पर)
$2NO + O_2 = 2NO_2$ (६००° के नीचे)

नाइट्रिक ऑक्साइड और नाइट्रोजन परौक्साइड को कास्टिक सोडा के विलयन में सोख लेने पर सोडियम नाइट्राइट बन जाता है।

$$NO_2 + NO + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O.$$

शुद्ध सोडियम नाइट्राइट के सफेद रवे होते हैं, पर बहुधा इनमें हलका पीला रंग भी रहता है। यह पानी में बहुत विलेय है, १५° पर १०० ग्राम पानी ८३.३ ग्राम घुलता है।

सोडियम नाइट्राइट में नाइट्रस ऐसिड के उपचायक (ऑक्सिकारक), अपचायक (अवकारक) दोनों प्रकार के गुण होते हैं। यह पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को नीरंग कर देता है और पोटैसियम द्विक्रोमेट का विलयन भी अपचित करता है। नाइट्राइटों का परमैंगनेट से अनुमापन (litration) किया जा सकता है।

पोटैसियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन से यह आयोडीन मुक्त कर देता है। इससे इसके उपचायक गुण स्पष्ट हैं—

$$2OHNO \rightarrow 2NO + H_2O + O$$
$$2HI + O \rightarrow H_2O + I_2$$

सोडियम नाइट्राइट का उपयोग ऐज़ो रंगों के बनाने में बहुत किया जाता है। यह ऐरोमेटिक ऐमिनों को डायज़ोटाइज़ कर देता है—

$$C_6H_5NH_2 + O : N\ OH + HCl$$
$$= C_6H_6N : NCl + 3H_2O$$

सोडियम नाइट्राइट को अमोनियम लवणों के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन निकलता है—

$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_2 + NaCl$$
$$\rightarrow N_2 + 2H_2O + NaCl$$

यूरिया के साथ भी ऐसी ही प्रतिक्रिया होती है—

$$CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 2OHNO = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

सोडियम नाइट्रेट या चिली का शोरा, $NaNO_3$—दक्षिणी अमेरिका के वर्षारहित चिली प्रदेश में इस शोरे का बहुत बड़ा भंडार है। यह कहना कठिन हैं कि वहाँ यह शोरा कैसे आया (हमारे देश का कलमी शोरा पोटैसियम नाइट्रेट होता है)। सम्भवतः समुद्री नरकुलों के नष्ट भ्रष्ट होने पर यह बना हो। लगभग ७७,००० वर्ग मील के घेरे में यह भंडार है। इसमें ३० से ६० % तक मिट्टी है। ऐसा अनुमान किया जाता है कि यदि दुनिया में

शोरे की खपत इसी प्रकार रही तो २५० वर्षों तक चिली प्रदेश अकेला यह शोरा दे सकता है। ३० लाख टन के लगभग प्रतिवर्ष यहाँ से शोरा भिन्न भिन्न देशों को जाता है। भारत में कलमी शोरे का व्यवहार इसके आगे फीका पड़ गया है। चिली देश की शोरे की भूमि की ऊपरी दृढ़ तह को कोस्ट्रा (Costra) कहते हैं और नीचे की मुलायम तह को कैलीचे (Caliche)। कोस्ट्रा में होकर कैलीचे तक स्थान स्थान पर सूराख कर दिये जाते हैं जिसमें विस्फोटक पदार्थ भर देते हैं। विस्फोट होने पर ऊपर की दृढ़ तह और कैलीचे तह दोनों टूट जाती हैं। कैलीचे के टुकड़ों में ही सोडियम नाइट्रेट अधिक होता है। इसे ऑफिसिना (officina) नामक कारखानों में भेजा जाता है जहाँ ये पीसे जाते हैं और फिर हौज़ों में पानी के साथ ये खलभलाये जाते हैं। इन हौज़ों को भाप से गरम किया जाता है। मिट्टी नीचे बैठ जाती है और साफ विलयन मणिभ जमाने के हौज़ों में भेज दिया जाता है। मणिभ जम जाने पर पृथक् कर लिये जाते हैं; इन्हें धूप में सुखा लिया जाता है।

इसके श्वेत और किञ्चन्मात्र जलग्राही मणिभ होते हैं जो पानी में विलेय हैं, २०° पर १०० ग्राम पानी में ८८ ग्राम और १००° पर १७५·५ ग्राम इसका प्रयोग खाद में विशेष रूप से होता है। यह सोडियम नाइट्राइट, नाइट्रिक ऐसिड और पोटैसियम नाइट्रेट बनाने के भी काम में आता है।

सोडियम फॉसफेट—सोडियम के कई प्रकार के फॉसफेट काम में आते हैं।

सामान्य सोडियम फॉसफेट, $Na_3 PO_4$—द्विसोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट में यदि कास्टिकसोडा की यथोचित मात्रा मिलाई जाय तो यह बनता है। इस प्रकार बना फॉसफेट आर्द्र या सजल अवस्था में होता है—

$$Na_2 HPO_4 + NaOH \rightleftharpoons Na_3PO_4 + H_2O$$

यदि निर्जल बनाना हो तो इसी फॉसफेट को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाना चाहिये—

$$2Na_2HPO_4 + Na_2CO_3 = 2Na_3PO_4 + H_2O + CO_2$$

सोडियम फॉसफेट (सामान्य) के विलयन प्रबल क्षारता प्रकट करते हैं—फीनोलथैलीन से गहरा लाल रंग देते हैं। इसका कारण यह है कि विलयन में ये उदविच्छेदित बहुत होते हैं।

$$PO_4^{---} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{--} + OH^-$$

साधारण सोडियम फॉसफेट या द्वि सोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट—$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$—फॉसफोरिक ऐसिड को कास्टिक सोडा द्वारा फीनोल-थैलीन की विद्यमानता में ठीक ठीक शिथिल करने पर यह बनता है (बहुत हलका गुलाबी रंग होना चाहिये)।

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

हड्डियों का कैलसियम फॉसफेट भी इसी फॉसफेट की जाति का होता है। इसे यदि सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाया जाय तो द्विसोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट बनेगा—

$$CaHPO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + CaCO_3$$

इसके श्वेत मणिभ १०० ग्राम पानी में १०° पर ३·५ ग्राम, पर १००° पर १०२ ग्राम घुलते हैं। इसके कई हाइड्रेट पाये जाते हैं, जिनमें से द्वादशीहाइड्रेट मुख्य है। इसको यदि गरम किया जाय तो यह सोडियम पायरोफॉसफेट, $Na_4 P_2O_7$, देगा।

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

फीनोलथैलीन के प्रति यह अम्ल है ($pH = 4{\cdot}5$), पर मैथिल ऑरेंज के प्रति क्षारीय। यह दवाओं में हलके रेचक के काम आता है।

सोडियम द्विहाइड्रोजन फॉसफेट, NaH_2PO_4—द्विसोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट और फॉसफोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से यह बनता है। दोनों की यथोचित मात्रायें मिलानी चाहिये—

$$Na_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2NaH_2PO_4$$

इसका विलयन अम्लीय होता है, फीनोलथैलीन और मेथिल ऑरेंज से अम्लीय प्रतीत होगा। इसे यदि सावधानी से गरम किया जाय तो **सोडियम हाइड्रोजन पायरोफॉसफेट** बनेगा—

$$2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

सोडियम पायरोफॉसफेट, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$—जैसा कहा जाचुका है, यह साधारण फॉसफेट को गरम करने से बनता है—काँच के समान इसका फूला बन जाता है—

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

पानी में घोल कर इसका मणिभीकरण करने पर दश-हाइड्रेट वाले मणिभ मिलते हैं।

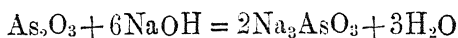
सोडियम मेटाफॉसफेट, $(NaPO_3)_4$—जब द्विहाइड्रोजन सोडियम फॉसफेट अथवा माइक्रोकास्मिक लवण (सोडियम अमोनियम हाइड्रोजन फॉसफेट) गरम करके गलाया जाता है तो जो फुल्ली बनती है वह षष्ठ-सोडियम मेटाफॉसफेट, $(NaPO_3)_6$, है।

$$NaH_2PO_4 \rightarrow NaPO_3 + H_2O$$

यदि गले द्रव्य को शीघ्र ही ठंडा कर दिया जाय तो जो पदार्थ मिलता है वह पानी में विलेय है। यदि माइक्रोकॉस्मिक लवण को ३३५° तक गरम करें, तो अविलेय चूर्ण प्राप्त होता है। यह भी मेटाफॉसफेट का अनिश्चित गुणित रूप है।

सोडियम आर्सिनेट—फॉसफेटों के समान ही सोडियम कई प्रकार के आर्सिनेट देता है। सामान्य लवण, $Na_3 AsO_4 . 12H_2O$, पानी में २७% विलेय है, द्विसोडियम आर्सिनेट, $Na_2 HAsO_4 . 7H_2O$, पानी में ५५% विलेय है और द्विहाइड्रोजन आर्सिनेट $NaH_2 AsO_4 . H_2O$ पानी में बहुत ही विलेय है।

आर्सिनेट बनाने के लिये आर्सीनिअस ऑक्साइड से आरंभ करना चाहिये। क्षार के विलयन में यह आर्सिनाइट देगा।

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

आर्सिनाइट को सोडियम नाइट्रेट के साथ गलाया जाय, या इसके विलयन को आयोडीन से प्रतिकृत किया जाय, तो आर्सीनेट बन जायगा—

$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HI$$

सोडियम सलफाइड, $Na_2S, 9H_2O$—सोडियम सलफाइड व्यापारिक मात्रा में सोडियम सलफेट को कोयले के साथ अपचित (अवकृत) करके बनाया जाता है—

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$$

इस काम के लिये घूमती हुई भट्टियों का प्रयोग होता है। ये भट्टियाँ २५ फुट लंबी और १२३ फुट व्यास की होती हैं और इनमें ६ टन सोडियम सलफेट और ४ टन कोयला भरा जाता है। भट्टी को घुमाया जाता

है। नीचे जो गैसों के जलने से बनी आग धधकती रहती है, उससे भट्टी का मसाला गल जाता है, और कार्बन एकौक्साइड बाहर निकल जाता है, और अधिक गरम करने पर गला हुआ द्रव्य फिर गाढ़ा पड़ जाता है। इसी समय इसे निकाल कर पानी के साथ खलभलाते है। पानी में सोडियम सलफाइट घुल जाता है। विलयन को सुखा कर इसमें से सलफाइट के मणिभ ($Na_2S.9H_2O$) प्राप्त कर लेते हैं। इन मणिभों में ३० प्रतिशत निर्जल सलफाइड होता है। सोडियम सलफाइड का प्रयोग रंग व्यवसाय में और चमड़ों के कारखानों में बाल हटाने के लिए बहुत होता है।

सोडियम हाइड्रोसलफाइड, $NaSH$.— यदि सोडियम हाइड्रौक्साइड के विलयन को हाइड्रोजन सलफाइड गैस से संतृत किया जाय तो विलयन में सोडियम हाइड्रोसलफाइड बनता है—

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + H_2O$$
$$Na_2S + H_2S = 2NaSH$$

यदि ठोस हाइड्रोसलफाइड बनाना हो तो सोडियम एथौक्साइड पर हाइड्रोजन सलफाइड की प्रतिक्रिया करनी चाहिये—

$$C_2H_5ONa + H_2S = NaSH + C_2H_5OH$$

इस मिश्रण विलयन में यदि ईथर डाल दिया जाय तो हाइड्रोसलफाइड अवक्षिप्त हो जायगा। यह श्वेत जल-ग्राही पदार्थ है। गुणों में यह सोडियम सलफाइड का सा ही है। गरम करने पर यह सोडियम सलफाइड में ही परिणत हो जाता है—

$$2NaHS = Na_2S + H_2S$$

सोडियम के अन्य सलफाइड—सोडियम के कई सलफाइड (लगभग ६) ज्ञात हैं जिनका सूत्र Na_2S_n है (n का मान २ से ५ तक है)। इनमें बहुत से तो पंच-सलफाइड और एक-सलफाइड के मिश्रण हैं।

यदि सोडियम धातु को गन्धक के साथ गलाया जाय तो त्रिसलफाइड बनता है—

$$2Na + 3S = Na_2S_3$$

यदि गन्धक को कास्टिक सोडा के विलयन में उबाला जाय तो हाइड्रो और पंच-सलफाइड बनेगा—

$$6NaOH + 12S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_5 + 3H_2O$$

सोडियम सलफाइड, NaS, को गन्धक के साथ गलाने पर भी पंच-सलफाइड बनता है। ये सब सलफाइड पीले रंग के होते हैं। हवा में खुले रहने पर सोडियम थायोसलफेट और गन्धक में परिणत हो जाते हैं—

$$2Na_2S_5 + 3O_2 = 2Na_2S_2O_3 + 6S$$

सोडियम हाइड्रोसलफाइट, $Na_2S_2O_4$ —हाइड्रोसलफ्यूरस ऐसिड जिसे हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड भी कहते हैं, और जो $H_2S_2O_4$ है, केवल विलयन में ही पाया जाता है। यह अति प्रबल उपचायक पदार्थ है। इसका सोडियम लवण, $Na_2S_2O_4$ रंग के व्यवसाय और चीनी के कारखानों में इस कारण बहुत प्रयुक्त होता है। इसे बनाने के लिये ९७ प्रतिशत शुद्ध जस्ते का चूर्ण पानी में छितराया जाता है, और गन्धक द्विऑक्साइड गैस इसमें बराबर प्रवाहित की जाती है,—विलयन को बराबर टारते रहते हैं। प्रतिक्रिया का तापक्रम ३०° पर स्थिर रक्खा जाता है। धीरे धीरे मिश्रण विलयन स्वच्छ होने लगता है, और जस्ता हाइड्रोसलफाइट बनकर पानी में घुल जाता है। इस विलयन में यदि सोडियम कार्बोनेट का विलयन डाला जाय तो ज़िंक कार्बोनेट अवक्षिप्त हो जाता है और सोडियम हाइड्रोसलफाइट विलयन में रहता है। छान कर इस विलयन को अलग कर लेते हैं—

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

$$ZnS_2O_4 + Na_2CO_3 = Na_2S_2O_4 + ZnCO_3 \downarrow$$

विलयन को सुखाकर इसमें से सोडियम हाइड्रोसलफाइट के मणिभ, $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$, प्राप्त कर लिये जाते हैं। यदि तापक्रम ५३° तक कर दिया जाय तो इसका पानी निकल जाता है, और निर्जल पदार्थ का महीन चूर्ण प्राप्त होता है जिसे एलकोहल से धोकर शून्य कन्दु (oven) पर सुखाया जा सकता है।

सोडियम हाइड्रोसलफाइट बनाने की दूसरी विधि इस प्रकार है— सोडियम बाइसलफाइट के सान्द्र विलयन को जस्ते के महीन चूरे से अपचित करो, विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड का यथोचित प्रवाह जारी रक्खो —

$$2NaHSO_3 + SO_2 = ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + H_2O$$

मिश्रण विलयन में चूने का पानी (बुझा चूना) छोड़ो, ऐसा करने पर जस्ता ऑक्साइड बन कर अवक्षिप्त हो जायगा।

$$ZnSO_3 + Ca(OH)_2 = ZnO + H_2O + CaSO_3$$

अवक्षेप को छान कर अलग कर लो। विलयन को साधारण नमक से संतृप्त करो। ऐसा करने पर सोडियम हाइड्रोसलफाइट के मणिभ मिल जायँगे।

सोडियम सलफाइट, $Na_2SO_3 . 7H_2O$—यदि गन्धक द्विऑक्साइड गैस को कास्टिक सोडा के विलयन या सोडियम कार्बोनेट के विलयन अथवा निर्जल सोडियम कार्बोनेट में होकर प्रवाहित किया जाय (जब तक कि विलयन शिथिल न हो जाय), तो सोडियम सलफाइट मिलेगा—

$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$$
$$Na_2CO_3 + SO_2 = Na_2SO_3 + CO_2$$

सोडियम सलफाइट के मणिभ एकानताक्ष नीरंग होते हैं जो १०.५° पर १०० ग्राम पानी में २० ग्राम घुलते हैं।

इनमें अम्ल छोड़ने से गन्धक द्विऑक्साइड गैस निकलने लगती है—

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$

ऑक्सिकारक पदार्थों के संसर्ग में आकर ये सलफेट में परिणत हो जाते हैं।

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$

परमैंगनेट के विलयन को सलफाइट का अम्लीय विलयन नीरंग कर देता है—

$$\left.\begin{array}{l} 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O \\ 5Na_2SO_3 + 5O = 5Na_2SO_4 \end{array}\right\}$$

सोडियम बाइसलफाइट, $NaHSO_3$, **या सोडियम हाइड्रोजन सलफाइट**—यदि सोडियम कार्बोनेट के विलयन को गन्धक द्विऑक्साइड से संतृप्त किया जाय, तो सोडियम बाइसलफाइट बनता है (विलयन के स्थान पर सोडियम कार्बोनेट के दश-हाइड्रेट, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, मणिभ लिये जा सकते हैं)—

$$Na_2CO_3 + 2SO_3 + H_2O = 2NaHSO_3 + CO_2$$

यह एलडीहाइड और कीटोनों के साथ बाइसलफाइट यौगिक देता है—

$$CH_3CHO + NaHSO_3 = CH_3CH\ (OH)\ SO_3Na$$
$$CH_3COCH_3 + NaHSO_3 = (CH_3)_2C(OH)\ SO_3Na$$

ऐसिडों के संसर्ग से सोडियम बाइसलफ़ाइट गन्धक द्विऑक्साइड देता है।

सोडियम मेटाबाइसलफ़ाइट, $Na_2S_2O_5$—बाज़ार में जो ठोस सोडियम बाइसलफ़ाइट मिलता है उसमें अधिकांश भाग मेटाबाइसलफ़ाइट का होता है। यदि सोडियम बाइसलफ़ाइट के विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड की मात्रा अधिक प्रवाहित की जाय और साथ ही साथ विलयन को सुखाया भी जाय, तो मेटाबाइसलफ़ाइट के मणिभ मिलेंगे—

$$2NaHSO_3 + (SO_2) = Na_2S_2O_5 + H_2O\ (SO_2)$$

सोडियम मेटाबाइसलफ़ाइट वस्तुतः सोडियम सलफ़ाइट और गन्धक द्विऑक्साइड का मिश्रण है—

$$Na_2SO_3 + SO_2 = Na_2S_2O_5$$

पायरोगैलोल और हाइड्रोक्विनोन के उपचयन (ऑक्सीकरण) को मन्द करने के लिये सोडियम मेटाबाइसलफ़ाइट का उपयोग फोटोग्राफी के डेवलेपरों में किया जाता है। मेटाबाइसलफ़ाइट के विलयन में गोंद और रालें घुल जाती हैं, पर लकड़ी की सेल्यूलोज़िक लुगदी पर बुरा प्रभाव नहीं पड़ता। इसलिये इसका उपयोग काग़ज़ के कारखानों में भी होता है।

सोडियम पोटैसियम सलफ़ाइट, $NaKSO_3$—यह दो प्रकार से बन सकता है—(१) सोडियम हाइड्रोजन सलफ़ाइट और पोटैसियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया से, (२) पोटैसियम हाइड्रोजन सलफ़ाइट और सोडियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया से—

$$2NaHSO_3 + K_2CO_3 = 2NaKSO_3 + H_2O + CO_2$$
$$2KHSO_3 + Na_2CO_3 = 2KNaSO_3 + H_2O + CO_2$$

पहले कुछ व्यक्तियों की यह धारणा थी कि दो प्रकार से बने पदार्थ परस्पर भिन्न हैं—

$$SO_2 \begin{cases} OK \\ Na \end{cases} \quad \text{और} \quad SO_2 \begin{cases} ONa \\ K \end{cases}$$

पर यह धारणा निर्मूल मालूम होती है।

सोडियम सलफेट, $Na_2SO_4 . 10H_2O$ (ग्लौबर लवण)—यह पदार्थ सोडियम क्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के व्यवसाय में अथवा लीब्लांक विधि में बनता है—

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$
$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

सोडियम सलफेट का दश-हाइड्रेट, $Na_2S_2O_4 . 10H_2O$, जो ग्लौबर लवण कहलाता है अधिक स्थायी और प्रसिद्ध है। इसका एक हाइड्रेट, सप्तहाइड्रेट, अस्थायी है। सोडियम हाइड्रोजन सलफेट और नमक को साथ-साथ ५००° तक गरम करने पर निर्जल सोडियम सलफेट बनता है। स्टैसफर्ट के भंडार से भी यह प्राप्त किया जाता है।

खनिज कार्नेलाइट की अविलेय मिट्टी में कीज़ेराइट (Kieserite) के रूप में मेगनीशियम सलफेट होता है। इस मिट्टी को पानी में घोलते हैं, और फिर इसमें नमक छोड़ते हैं। प्रतिक्रिया द्वारा सोडियम सलफेट बनता है—

$$2NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2$$

विलयन का मणिभीकरण करने पर $Na_2SO_4 . 10H_2O$, के रवे पहले प्राप्त होते हैं, क्योंकि ठंढे पानी में साथ के अन्य लवणों की अपेक्षा यह कम विलेय है।

चित्र ५५—सोडियम सलफेट

निर्जल सोडियम सलफेट श्वेत ठोस पदार्थ है, जो गरम करने पर भी परिवर्तित नहीं होता। ३२.४° से नीचे तापक्रम पर यह पानी से संयुक्त होकर दश-हाइड्रेट बनाता है, पर इस तापक्रम के ऊपर पानी फिर वियुक्त हो जाता है और निर्जल लवण ही मिलता है। साथ दिये हुए वक्र में (चित्र ५५) सोडियम सलफेट और उसके हाइड्रेटों की विलेयतायें दी गयी हैं।

दश-हाइड्रेट के लंबे नीरंग रवे होते हैं, यह आसानी से "अति-संतृप्त" विलयन बनाता है। इस अतिसंतृप्त विलयन को ५° तक ठंढा किया जाय तो सप्तहाइड्रेट, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, के रवे मिलेंगे। सप्तहाइड्रेट दश-हाइड्रेट की उपस्थिति में सर्वथा अस्थायी है।

सोडियम सलफेट का उपयोग औषधियों में (हलके रेचक के रूप में), और द्रावण मिश्रण में, एवं काँच के कारखानों में होता है। भूरे काग़ज़ की लुगदी बनाने में भी, जिससे क्रैफ्ट-पेपर बनता है, सोडियम सलफेट का उपयोग होता है।

सोडियम ऐसिड सलफेट या सोडियम हाइड्रोजन सलफेट, $NaHSO_4$—सलफ्यूरिक ऐसिड को नमक या शोरे के साथ गरम करने पर यह बनता है—

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

कास्टिक सोडा में सलफ्यूरिक ऐसिड की उचित मात्रा मिला कर भी यह बनाया जा सकता है—

$$NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$$

इसके मणिभों में पानी का एक अणु होता है। निर्जल अवस्था में भी तैयार किया जाता है। यदि ३००° तक गरम करें तो पिघलने लगता है। रक्ततप्त करने पर यह सलफ्यूरिक ऐसिड और सलफेट में परिणत हो जाता है—

$$2NaHSO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

इसका विलयनों में आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

$$NaHSO_4 \rightleftharpoons Na^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons Na^+ + H^+ + SO_4^{--}$$

प्रयोगशालाओं में यह गलाने के काम आता है। साधारण ऐल्यूमिना पर गन्धक के तेज़ाब का असर नहीं होता पर यदि सोडियम हाइड्रोजन सलफेट के साथ इसे गलाया जाय तो ऐल्यूमीनियम सलफेट बन जायगा—

$$Al_2O_3 + 6NaHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

जिन पदार्थों के द्रवणांक ३५०° से ऊपर हैं उनके द्रवणांक निकालने के लिये गलित सोडियम हाइड्रोजन सलफेट का बाथ (ऊष्मक) के रूप में उपयोग हो सकता है।

हाइपो या सोडियम थायोसलफेट, $Na_2S_2O_3, 5H_2O$—इसका उपयोग फोटोग्राफी में बहुत होता है, क्योंकि यह चाँदी के अप्रभावित हैलाइडों को घोल लेता है। इसके बनाने की कुछ मुख्य विधियाँ नीचे दी जाती हैं—

(१) सोडियम सलफाइट के विलयन को गन्धक के साथ उबाल कर—

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

५० ग्राम सोडियम सलफाइट १०० c. c. पानी में घोलो और ७ ग्राम महीन पिसा गन्धक डालो (गन्धक पुष्प इस काम के लिये व्यर्थ है)। दो घंटे तक मिश्रण को उबालो, सूखते समय बीच बीच में पानी की कमी और पानी डाल कर पूरी करते जाओ, जब सब गन्धक लुप्त हो जाय, गरम विलयन को छान लो। और थायोसलफेट का एक मणिभ विलयन में वपन करके अतिसंतृप्त विलयन से सोडियम थायोसलफेट के मणिभ प्राप्त कर लो।

(२) कास्टिक सोडा और गन्धक के प्रभाव से सोडियम सलफाइड और हाइपो दोनों बनते हैं—

$$6NaOH + 4S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$

(३) लीब्लांक की सोडा विधि में कैलसियम सलफाइड का जो पंक या कीचड़ प्राप्त होता है उसके उपचयन से (देखो पृ० २१४)—

$$CaS_2 + 3O = CaS_2O_3$$
$$Ca_2SO_3 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2S_2O_3$$

(४) आज कल व्यापारिक मात्रा में यह सोडियम सलफाइट से बनाया जाता है। इसमें कुछ सोडियम कार्बोनेट मिलाते हैं। गन्धक द्विऑक्साइड फिर प्रवाहित करते हैं—

$$2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

(५) यदि सोडियम सलफाइड और सोडियम सलफाइट दोनों की

समाणुक मात्रा ली जाय, और दोनों के विलयनों को आयोडीन से प्रतिकृत किया जाय तो हाइपो का विलयन बन जायगा—

$$Na_2S + Na_2SO_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_2O_3$$

हाइपो के मणिभ नीरंग होते हैं। यह पानी में बहुत विलेय है, १५° पर १०० ग्राम पानी में ६५ ग्राम। यदि यह गरम किया जाय तो मणिभीकरण का पानी निकल जाता है। २००° के ऊपर यह फिर विभाजित हो जाता है—

$$4Na_2S_2O_3 = Na_2S_5 + 3Na_2SO_4$$

यह आयोडीन अथवा फेरिक क्लोराइड के विलयनों के साथ सोडियम चतु:थायोनेट, $Na_2S_4O_6$, देता है—

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$
$$2Na_2S_2O_3 + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2NaCl + Na_2S_4O_6$$

ऐसिड के साथ यह गन्धक देता है—

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$$

चाँदी के लवणों के साथ इसके जो संकीर्ण लवण बनते हैं उनका उल्लेख आगे किया जावेगा।

सोडियम परसलफेट, $Na_2S_2O_8$—सोडियम सलफेट या सोडियम हाइड्रोजन सलफेट के ठंडे विलयन का शक्तिवान् धारा द्वारा विद्युत्-विच्छेदन करने पर विलयन में सोडियम परसलफेट बनता है—

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{--}$$
$$SO_4^{--} \rightarrow SO_4 + 2 \text{ऋ}$$
$$Na_2SO_4 + SO_4 = Na_2S_2O_8$$

अमोनियम परसलफेट और सोडियम कार्बोनेट की प्रतिक्रिया करके ठोस सोडियम परसलफेट भी बनाया जा सकता है—

$$(NH_4)_2S_2O_8 + Na_2CO_3 = Na_2S_2O_8 + (NH_4)_2CO_3$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है। गुणों में पोटैसियम परसलफेट के समान है जिसका विवरण आगे दिया जायगा।

सोडियम सिलिकेट, Na_2SiO_3—बालू और सोडियम कार्बोनेट को तप्त भट्टियों में गलाकर सोडियम सिलिकेट बनाया जा सकता है।

$$Na_2CO_3+SiO_2=Na_2SiO_3+CO_2$$

यह विधि काँच के कारखाने में काम आती है।

यदि विलेय सोडा-काँच बनाना हो तो बालू या महीन पिसा क्वार्ट्ज़, सोडा राख, और कोयले को क्षेपक भट्टी (reverberatory furnace) में गलाते हैं। फिर गले पदार्थ को दाब के भीतर कास्टिक सोडा में घोलते हैं। यह सोडा-काँच संकीर्ण सिलिकेट है।

सोडियम बोरेट, ऑर्थो— Na_3BO_3 बोरोन त्रि-ऑक्साइड को कॉस्टिक सोडा के आधिक्य में घोलने पर यह बनता है—

$$B_2O_3+6NaOH=2Na_3BO_3+3H_2O$$

यह अस्थायी पदार्थ है।

सुहागा, बौरक्स या सोडियम पायरोबोरेट, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$—

सुहागा हमारे देश का प्राचीन परिचित पदार्थ है, फिर भी यह बृटिश भारत में कहीं नहीं पाया जाता। तिब्बत और लदख से ही यहाँ आता है। सीमा प्रांत के बाज़ारों में टिंकल (संस्कृत टंकण) नाम से प्रसिद्ध है। वसन्त ऋतु के निकट बकरे और भेड़ें तिब्बत से सुहागा के दो थैले लटकाये हिमालय के विकट मार्गों से नीचे उतरती हुई दिखाई देती हैं।

जब से अमरीका में कैलसियम बोरेट के भंडारों का पता चल गया है, तिब्बत के सुहागे का व्यापार कम हो गया है।

इटली के बोरिक ऐसिड को सोडा-राख के साथ गरम करके भी सुहागा बनाया जाता था—

$$4H_3BO_3+Na_2CO_3=Na_2B_4O_7+6H_2O+CO_2$$

विलयन में से कई बार मणिभीकरण करके शुद्ध सुहागा मिलता है।

अमरीका में कैलसियम बोरेट और सोडियम कार्बोनेट से विनिमय प्रतिक्रिया (double decompositon) के आधार पर भी यह बनता है—

$$Ca_2B_6O_{11}+2Na_2CO_3=2CaCO_3+Na_2B_4O_7+2NaBO_2$$

इस प्रतिक्रिया में **सोडियम मेटाबोरेट,** $NaBO_2$, भी बनता है। विलयन में से पहले सुहागे के मणिभ अलग कर लिये जाते हैं। विलयन में जब केवल मेटाबोरेट रह जाता है, तो उसमें कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर और सुहागा बन जाता है—

$$4NaBO_3 + CO_2 = Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3$$

सुहागे के नीरंग एकानताक्ष बड़े बड़े मणिभ होते हैं। यह पानी में सापेक्षतः कम घुलता है। २१.५° पर १०० ग्राम पानी में निर्जल सुहागा केवल २.८ ग्राम घुलता है, पर १००° पर ५२.३ ग्राम।

गरम करने पर इसका पानी निकलता है और हलकी बड़ी सी फुल्ली बन जाती है और गरम करने पर यह काँच के समान पारदर्शक पदार्थ बन जाता है। यह सुहागा परीक्षण-रसायन में अनेक धातुओं की पहचान के काम में आता है (**बोरेक्स बीड परीक्षा**)

नमक या सोडियम क्लोराइड, NaCl—हमारे शरीर के रुधिर में २.५ प्रतिशत के लगभग नमक है। वनस्पतिक पदार्थों में भी थोड़ा बहुत नमक रहता है। बहुत से खारी पानी के कुओं में नमक होता है। खारी झीलों और समुद्र के पानी में तो नमक की अच्छी मात्रा है और खानों से भी नमक निकलता है। हमारे देश में प्रत्येक नगर में नोना मिट्टी से नमक तैयार किया जाता था, पर नमक के व्यवसाय पर अब तो सरकारी नियंत्रण है।

भारत का दो-तिहाई नमक बंबई और मद्रास के समुद्री पानी से तैयार किया जाता है। खम्भात की खाड़ी के पास धरसाना और छरवडा में सरकारी केन्द्र हैं। यहाँ बड़े बड़े हौज़ों में ज्वार के समय पानी भर जाता है। इसे सुखाया जाता है। गाढ़ा होने पर पहले तो कैलसियम कार्बोनेट और सलफेट अवक्षिप्त हो जाते हैं, बाद को १८ फुट × १० फुट के कड़ाहों में मणिभीकरण किया जाता है। ऐसा करने पर नमक के मणिभ प्राप्त हो जाते है। कच्छ और सिन्ध में भी इसी प्रकार नमक तैयार करते हैं। सांभर झील का क्षेत्र ९० वर्गमील के लगभग है। यहाँ भी नमक का बड़ा भारी कारखाना है।

सॉल्ट रेंज के खेउड़ा स्थान में मेयो नामक खान नमक के लिये बड़ी प्रसिद्ध है। यहाँ विशाल यंत्रों द्वारा नमक की कटाई होती है। सन् १९३७ में १९२१९२ टन नमक यहाँ से मिला था। २०००० टन कोहाट से नमक प्राप्त हुआ।

नमक का शोधन—साधारण नमक के संतृप्त विलयन में यदि हाइड्रो-क्लोरिक ऐसिड गैस प्रवाहित की जाय तो स्वच्छ शुद्ध नमक अवक्षिप्त हो जाता है। संतृप्त विलयन में—

$$NaCl = Na^{+} + Cl^{-}$$
$$[NaCl] \rightleftharpoons [Na^{+}][Cl^{-}] \rightleftharpoons \text{स्थिरांक}$$

अतः इसमें Cl आयन की सान्द्रता बढ़ाने पर सोडियम क्लोराइड का अवक्षिप्त होना स्वाभाविक है। वस्तुतः पानी में ३५.८ प्रतिशत के लगभग नमक विलेय है, पर सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन में १६ प्रतिशत ही। दूसरे क्लोराइड भी इतने कम विलेय नहीं हैं अतः शुद्ध नमक इस विधि से प्राप्त हो जाता है। अवक्षिप्त नमक को पानी से धोकर सुखा लिया जाता है।

समुद्र से प्राप्त नमक में साधारणतः १०% मेगनीशियम क्लोराइड, ६% मेगनीशियम सलफेट, ४% कैलसियम सलफेट, २% कैलसियम कार्बोनेट और कुछ मात्रा पोटैसियम सलफेट और मेगनीशियम ब्रोमाइड की होती है।

नमक घनाकृति के मणिभ देता है। शुद्ध नमक का घनत्व २.१७ है। यह ८००° के निकट पिघलता है, इस तापक्रम पर यह कुछ वाष्पशील भी है। यह पानी में घुलता है पर विलेयता तापक्रम के बढ़ाने पर बहुत कम बढ़ती है, यह विशेष बात है—

तापक्रम	०°	२०°	४०°	६०	१००
१०० ग्राम पानी में विलेयता	३५.६ ग्राम	३५.८	३६.३	३७.०६	३६.१

नमक एलकोहल में नहीं घुलता। सोडियम क्लोराइड के विलयन हिम-मिश्रण में जमाने पर, यदि नमक २३.६% से कम हो, केवल बर्फ पृथक् होती है पर यदि नमक २३.६% से अधिक हो तो या तो नमक पृथक् होगा या नमक का हाइड्रेट, $NaCl. 2H_2O$। २३.६% विलयन—२२° पर जमता है इस तापक्रम पर नमक और बर्फ दोनों पृथक् होते हैं। पानी और नमक के मिश्रण से कम से कम—२२° तक तापक्रम जा सकता है, इससे नीचे नहीं।

नमक का उपयोग हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनाने में, भोजन में, सोडा बनाने में और सोडियम के दूसरे लवण बनाने में होता है। नमक में संरक्षण के भी गुण हैं; अचार, मछली आदि नमक की उपस्थिति में सुरक्षित रहती हैं।

सोडियम ब्रोमाइड, NaBr और सोडियम आयोडाइड, NaI— ये लवण पोटैसियम लवणों की अपेक्षा कम काम में आते हैं। कास्टिक

सोडा या सोडियम कार्बोनेट पर हाइड्रोब्रोमिक और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनाये जाते हैं। इनके हाइड्रेट; $NaBr, 2H_2O$ और $NaI, 2H_2O$ भी बनते हैं।

सोडियम हाइपोक्लोराइट, $NaClO$—नम सोडियम कार्बोनेट पर क्लोरीन प्रवाहित करके अथवा विरंजक चूर्ण और सोडियम कार्बोनेट की विनिमय प्रतिक्रिया से यह बनाया जा सकता है—

$$CaOCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + NaCl + NaClO$$

आजकल तो क्लोरीन व्यापारिक मात्रा में सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से बहुत बनाया जाता है। इसकी कास्टिक सोडा से ठंडे तापक्रम पर प्रतिक्रिया करके हाइपोक्लोराइट बनाया जाता है—

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

क्लोरीन इतना ही प्रवाहित करते हैं कि विलयन थोड़ा सा क्षारीय बना रहे। इसमें लगभग १०-१५ प्रतिशत सक्रिय क्लोरीन रहता है। कारखानों में इसे बनाते समय पत्थर के पात्रों का उपयोग सर्वत्र किया जाता है। बाद को इस्पात की बनी ऐसी टंकियों में भरा जाता है जिनमें रबर का अस्तर लगा हो।

सोडियम क्लोरेट, $NaClO_3$—यदि क्लोरीन और कास्टिक सोडा की प्रतिक्रिया **ऊंचे तापक्रम** (५०°) पर की जाय तो हाइपोक्लोराइट के स्थान में सोडियम क्लोरेट बनेगा—

$$6NaOH + 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

कास्टिक सोडा के स्थान में सोडियम कार्बोनेट का भी प्रयोग किया जा सकता है—

$$5Na_2CO_3 + 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 3CO_2$$

इसी प्रकार यदि बुझे हुए चूने के **गरम** विलयन को क्लोरीन से संतृप्त किया जाय, तो कैलसियम क्लोराइड और कैलसियम क्लोरेट बनेंगे। इस विलयन में यदि सोडियम सलफेट डाला जाय तो विनिमय होने पर सोडियम क्लोरेट बन जायगा—

$$Na_2SO_4 + Ca(ClO_3)_2 = CaSO_4 + 2NaClO_3$$

सोडियम क्लोरेट पानी और एलकोहल दोनों में विलेय है।

सोडियम परक्लोरेट, $NaClO_4$—सोडियम क्लोरेट को गरम किया जाय तो सोडियम परक्लोरेट बनेगा—

$$4NaClO_3 = 3NaClO_4 + NaCl$$

पोटैसियम, K

लकड़ी को जलाने से जो राख बचती है उसमें पोटैसियम कार्बोनेट होता है। इस राख से हम लोग बहुत दिनों से परिचित रहे हैं। हमारे देश का कलमी शोरा पोटैसियम नाइट्रेट है वह भी चिर-परिचित पदार्थ है।

प्रकृति में पोटैसियम के निम्न खनिज मुख्यतः पाये जाते हैं—स्टैसफर्ट के भंडार में **कार्नेलाइट,** (carnallite) $KCl. MgCl_2.6H_2O$, विशेष होता है। **कैनाइट,** (kainite) $K_2SO_4. MgCO_3. MgCl_2 6H_2O$, में पोटैसियम् का सलफेट होता है। **सिलवाइन,** (sylvine) KCl, मुख्यतः पोटैसियम क्लोराइड है। **लैंगबाइनाइट,** (Langbeinite) $K_2SO_4 2MgSO_4$ में पोटैसियम सलफेट है। भारत के सॉल्टरेंज में यह और सिलवाइन दोनों पाये जाते हैं। सांभर झील के तटस्थ स्थल पर जो रेश्ता होता है उसमें ७·७४% K_2O की मात्रा होती है। हमारे देश में ८००० टन के लगभग पोटैसियम लवण बाहर से आते हैं।

धातु कर्म—बहुत दिन पहले पोटैसियम कार्बोनेट को कोयले के साथ तपाकर पोटैसियम धातु तैयार की जाती थी—

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$$

इस प्रतिक्रिया में जो कार्बन एकौक्साइड बनता है, वह धातु के साथ संयुक्त होकर पोटैसियम कार्बोनील, $K_2(CO)_2$ बनाता है। इस कार्बोनील के विस्फोटक होने के कारण बहुधा दुर्घटनायें हो जाया करती थीं।

सोडियम के लिये जो कास्टनर विधि बताई गयी है, वह पोटैसियम के लिये उपयुक्त नहीं है क्योंकि पोटैसियम धातु गले हुए पोटाश में घुल जाती है। डेवी ने १८०८ में कास्टिक पोटाश के विद्युत् विच्छेदन से पोटैसियम धातु बनायी। मैथीसन (Matthiessen) की विधि में पोटैसियम क्लोराइड और कैलसियम क्लोराइड के मिश्रण को गलाकर विद्युत् विच्छेदन किया जाता है। कार्बन के विद्युत् द्वारों का प्रयोग होता है।

पोटैसियम सायनाइड के विद्युत् विच्छेदन से भी पोटैसियम तैयार किया जा सकता है।

एक विधि पोटाश या K_2S को लोहे या मेगनीशियम द्वारा गरम करने की भी है—

$$K_2S + Fe \rightarrow 2K + FeS$$

कैलसियम कार्बाइड को पोटैसियम क्लोराइड के साथ गरम करके भी यह बनाया जा सकता है।

पोटैसियम धातु का उपयोग बहुत नहीं हैं, क्योंकि इससे जो काम निकलता है वह सोडियम धातु से भी निकल सकता है। सोडियम धातु सस्ती पड़ती है।

पोटैसियम के गुण—यह नरम श्वेत धातु है जिसका घनत्व ०·८६ है। यह ६२° पर पिघलता है और ७३०° पर उबलता है। इसकी वाष्प एक-परमाणुक होती है। यह ताप और बिजली का अच्छा चालक है। पोटैसियम धातु में क्षीण रेडियोशक्ति है—इसमें से हलकी सी बीटा-किरणें निकलती हैं। अन्य गुणों में यह सोडियम के समान है।

क्योंकि १०० ग्राम शुद्ध पोटैसियम क्लोरेट से ६०·८४६ ग्राम पोटैसियम क्लोराइड बनता है अतः यदि पोटैसियम का परमाणुभार य हो, तो

$$\frac{KCl}{KClO_3} = \frac{६०·८४६}{१००} = \frac{य + ३५·४५६}{य + ३५·४५६ + ४८} = ०·६०८४६$$

इस सम्बन्ध से य का मान ३९·१४ निकलता है। अतः इसका परमाणु-भार ३९·१४ है (शुद्ध मान ३९·१० है)। पोटैसियम के दो समस्थानिक हैं। एक का परमाणु भार ३९·० और दूसरे का ४१·० है। स्पष्टतः दूसरा समस्थानिक बहुत कम मात्रा में रहता है।

पोटैसियम ऑक्साइड—K_2O और K_2O_4—पोटैसियम के ये दो ऑक्साइड विशेष पाये जाते हैं। एक सेस्क्वि-ऑक्साइड, K_2O_3 भी होता है जो सोडियम सेस्क्विऑक्साइड के समान तैयार किया जाता है।

एकौक्साइड, K_2O—यह पोटैसियम धातु को शुष्क ऑक्सीजन में क्षीण दाब पर गरम करने पर बनता है। जो पोटैसियम बिना प्रतिकृत बच रहा उसे शून्य में स्रवित कर लेते हैं। यह ऑक्साइड गुणों में सोडियम ऑक्साइड के समान है।

चतुः ऑक्साइड, K_2O_4—पोटैसियम धातु को हवा या ऑक्सीजन में जला कर यह बनता है। $2K + 2O_2 \rightarrow K_2O_4$। जल के संसर्ग से यह हाइड्रोजन परौक्साइड, कास्टिक पोटाश और ऑक्सीजन देता है।

$$K_2O_4 + 2H_2O = H_2O_2 + 2KOH + O_2$$

चतुः-ऑक्साइड को कभी कभी KO_2 भी लिखते हैं। तब इसकी अणु-रचना निम्न प्रकार चित्रित की जाती है—

$$K^+ [O—O]^- \text{ या } K^+ [:\ddot{O}.\ddot{O}:]^-$$

पोटैसियम हाइड्रौक्साइड, KOH—(१) यह कास्टिक सोडा के समान ही पोटैसियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से पाया जाता है—

$$\uparrow H_2 + KOH \leftarrow K \leftarrow K^+ \leftarrow KCl \rightarrow Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2 \uparrow$$

H_2O +ऋ — ऋ

ऋणद्वार (ऐनोड) धनद्वार

(कैथोड)

(२) यदि थोड़ी सी मात्रा में बनाना हो तो बेरीटा विलयन, $Ba(OH)_2$, और पोटैसियम सलफेट की प्रतिक्रिया से प्राप्त कर सकते हैं—

$$Ba(OH)_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2KOH$$

बेरियम सलफेट छान कर अलग कर दिया जाता है। विलयन को चाँदी के प्यालों में गरम करके सुखा लेते हैं।

पोटैसियम हाइड्रौक्साइड या कास्टिक पोटाश श्वेत ठोस पदार्थ है। इसमें तीव्र दाहक गुण होते हैं। यह ३००° पर पिघलता है। यह बहुत ही जलग्राही है। १०० ग्राम पानी में २०° पर ११३ ग्राम घुलता है और १००° पर १८७ ग्राम। यह कई हाइड्रेट बनाता है। यह एलकोहल में भी विलेय है। एलकोहलिक कास्टिक पोटाश का कार्बनिक रसायन में बहुत उपयोग होता है। जैसे एथिल ब्रोमाइड और इसके संसर्ग से एथिलीन बनती है—

$$C_2H_5Br + KOH \text{ (मद्य)} = C_2H_4 + KBr + H_2O$$

यदि पानी में घुले पोटाश का उपयोग इस प्रतिक्रिया में किया जाय, तो एथिल मद्य बनेगा—

$$C_2H_5Br + KOH \text{ (जल)} = C_2H_5OH + KBr$$

कास्टिक पोटाश गैसों को सोखने में भी बड़ा उपयोगी है। कास्टिक पोटाश का विलयन कार्बन द्विऑक्साइड को आसानी से सोखता है।

पोटैसियम हाइड्राइड, KH—यदि पोटैसियम धातु को हाइड्रोजन के प्रवाह में—३६०° तक गरम करें तो सोडियम हाइड्राइड के समान पोटैसियम हाइड्राइड भी बनता है।

पोटैसियम फ्लोराइड, K_2F_2 —यह पोटाश विलयन को हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड से शिथिल करके बनाया जाता है।

$$2KOH + H_2F_2 = K_2F_2 + H_2O$$

इसका द्रवणांक ८८५° है। यह द्विभास्मिक लवण है, और दूसरे फ्लोराइड जैसे KHF_2, KH_2F_3, KH_3F_4 आदि भी ज्ञात हैं जो पोटैसियम फ्लोराइड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के संयोग से भिन्न भिन्न परिस्थितियों में बनते हैं—

$$KF + 3HF \rightarrow KH_3F_4$$

पोटैसियम क्लोराइड, KCl—यह यौगिक सिलवाइन खनिज में KCl के रूप में और कार्नैलाइट में $KCl. MgCl_2. 6H_2O$ के रूप में पाया जाता है। ये खनिज स्टैसफर्ट भंडार में पाये जाते हैं। कार्नैलाइट से पोटैसियम क्लोराइड प्राप्त करने की विधि इस प्रकार है—

कर्नैलाइट को गरम करके गलाते हैं। गले पदार्थ को जब ठंढा करते हैं, तो इसमें से पहले पोटैसियम क्लोराइड के मणिभ पृथक् होते हैं, और मेगनीशियम क्लोराइड-षष्ठहाइड्रेट घुला रह जाता है—

$$KCl. MgCl_2. 6H_2O \rightleftharpoons KCl + MgCl_2. 6H_2O$$

पोटैसियम क्लोराइड के मणिभों को पृथक् कर लेते हैं, और मणिभीकरण करके इन्हें शुद्ध कर लेते हैं। KCl के मणिभ पृथक् कर लेने पर जो मातृद्रव (mother liquor) रह जाता है, उसे फिर कार्नैलाइट में मिला कर पदार्थ को गलाते हैं। मेगनीशियम क्लोराइड के हाइड्रेट का पानी में संतृप्त विलयन बन जाता है। अब इस गले हुए द्रव्य को ठंढा करते हैं। ऐसा करने पर ८०% पोटैसियम क्लोराइड के मणिभ फिर पृथक् हो जाते हैं। प्रतिक्रिया का यह क्रम चलता रहता है।

पोटैसियम क्लोराइड के घनाकृतिक मणिभ होते हैं जो नमक के मणिभों से मिलते जुलते हैं। सोडियम क्लोराइड की अपेक्षा पोटैसियम क्लोराइड अधिक आसानी से गलाया जा सकता है (द्रवणांक ७७०°)। नीचे तापक्रमों पर यह नमक की अपेक्षा कम विलेय और ऊँचे तापक्रमों पर अधिक विलेय है। ०° पर १०० ग्राम पानी में २७·६ ग्राम, और १००° पर ५६·७ ग्राम विलेयता है।

पोटैसियम ब्रोमाइड, KBr—(१) ब्रोमीन और कास्टिक पोटाश के गरम सान्द्र विलयन की प्रतिक्रिया से पोटैसियम ब्रोमाइड और ब्रोमेट दोनों बनते हैं—

$$6KOH + 3Br_2 = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

विलयन को गरम करके सुखा लेते हैं। इस विधि द्वारा प्राप्त मिश्रण में यदि थोड़ा सा कोयला मिला कर तपाया जाय तो ब्रोमेट भी ब्रोमाइड में परिणत हो जायगा—

$$2KBrO_3 + 3C = 2KBr + 3CO_2$$

तपे हुये पदार्थ को फिर पानी में घोलते हैं, और छान कर और उड़ा कर पोटैसियम ब्रोमाइड के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

(३) बहुधा व्यापार में लोहे और ब्रोमीन की प्रतिक्रिया से पहले लोहे का ब्रोमाइड, Fe_3Br_8, बनाते हैं—

$$3Fe + 4Br_2 = Fe_3Br_8$$

इस लवण के विलयन को फिर पोटैसियम कार्बोनेट के विलयन में मिलाते हैं जब तक कि विलयन शिथिल न हो जाय—

$$Fe_3Br_8 + 4K_2CO_3 + 4H_2O = 8KBr + 2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 4CO_2$$

छान कर मिश्रण में से लोहे के हाइड्रौक्साइड अलग कर देते हैं, और विलयन में से पोटैसियम ब्रोमाइड के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

पोटैसियम आयोडाइड, KI—पोटैसियम ब्रोमाइड के समान यह भी पोटैसियम हाइड्रौक्साइड और आयोडीन की ५०°–६०° तापक्रम पर प्रतिक्रिया करके प्राप्त हो सकता है—

$$6KOH + 3I_2 = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

पहले तो आयोडाइड और आयोडेट का मिश्रण मिलता है। विलयन को सुखाकर इस मिश्रण को तपावें तो आयोडेट भी आयोडाइड में परिणत हो जाता है—

$$2KIO_3 = 2KI + 3O_2$$

पोटैसियम आयोडाइड के श्वेत घनाकृतिक मणिभ होते हैं जो पानी में बहुत विलेय हैं—२०° पर १०० ग्राम पानी में १४४ ग्राम और १००° पर २०८ ग्राम। पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में आयोडीन भी घुल जाती है—

$$KI + I_2 \rightarrow KI_3$$

आयोडीन के $KI_3 . H_2O$ और $KI_7 . H_2O$ यौगिक भी उपलब्ध हुए हैं, पर वे जल के साथ युक्त होने पर ही स्थायी हैं, निर्बल रूप में नहीं। रुबीडियम और सीज़ियम के बहुत हैलाइड विना पानी के योग के भी स्थायी ठोस पदार्थ देते हैं।

पोटैसियम आयोडाइड ऐसीटोन और ग्लिसरोल में भी विलेय है परन्तु एलकोहल में बहुत कम।

पोटैसियम आयोडाइड ऑक्सीकारक पदार्थों के साथ आयोडीन देता है। अधिकांश प्रतिक्रियायें ऐसिड की विद्यमानता में होती हैं –

$$4KI + 2CuSO_4 = Cu_2I_2 + K_2SO_4 + I_2$$
$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$$
$$2KI + H_2SO_4 + 2\,OH.NO = K_2SO_4 + 2NO + 2H_2O + I_2$$
$$2KI + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$$

वस्तुतः अम्ल की उपस्थिति में प्रतिक्रिया का सार इस प्रकार है—

$$2KI + 2HCl = 2KCl + 2HI$$
$$2HI + O = H_2O + I_2$$

यह ऑक्सीजन किसी भी उपचायक या ऑक्सीकारक पदार्थ (डाइक्रोमेट, परमैंगनेट आदि) से मिल सकता है।

KI_3 के विलयन अनुमापन परीक्षण (titration) में उसी प्रकार प्रतिक्रिया करते हैं मानों I_2 के विलयन हों—

$$KI_3 \rightarrow KI + I_2$$

इसी लिये लगभग सभी कामों के लिये आयोडीन का विलयन पोटैसियम आयोडाइड में बनाया जाता है—केवल पानी में आयोडीन कम घुलती है।

अन्य हैलोजन लवण—पोटैसियम क्लोरेट—$KClO_3$—यह क्लोरेट प्रबल उपचायक या ऑक्सीकारक है और इस लिये दियासलाई के कारखानों एवं विस्फोटक द्रव्यों के कारखानों में बहुत काम आता है। एनिलिन-श्याम के समान रंग बनाने में भी इसका उपयोग है। सोडियम क्लोरेट की अपेक्षा पोटैसियम क्लोरेट कम विलेय है।

(१) बहुत दिन पहले पोटैसियम क्लोरेट बुझे हुए चूने की क्लोरीनिकरण से बनाया जाता था—

$$Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$$

प्रतिक्रिया में कैलसियम क्लोरेट और कैलसियम क्लोराइड दोनों बनते हैं। यदि इनके मिश्रण में पोटैसियम क्लोराइड छोड़ा जाय तो विनिमय निम्न प्रकार होगा—

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2$$

पोटैसियम क्लोरेट कम विलेय है इसलिये इसके मणिभ पृथक् हो जाते हैं।

(२) इस ऊपर की विधि में $\frac{5}{6}$ भाग क्लोरीन का व्यर्थ नष्ट हो जाता था और इसलिये अब पोटैसियम क्लोराइड विलयन के विद्युत्-विच्छेदन से यह बनाया जाता है।

$$\underset{H_2O}{H_2 + KOH} \leftarrow K \leftarrow K^+ \leftarrow KCl \rightarrow Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2$$

कैथोड ऐनोड

कैथोड पर कास्टिक पोटाश बनता है और ऐनोड पर क्लोरीन। यदि शीघ्रता से तापक्रम बढ़ा कर ४५° के लगभग कर दिया जाय और कास्टिक पोटाश कैथोड से ऐनोड पर पहुँचा दिया जाय तो निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार पोटैसियम क्लोरेट बन जायगा—

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

एलक्ट्रोड (विद्युत् द्वार) प्लैटिनम पत्र के बनाये जाते हैं। इस विधि में साथ साथ दूसरी भी प्रतिक्रियाएँ होती रहती हैं जिनके कारण पोटैसियम क्लोरेट की मात्रा कम हो जाती है, (जैसे हाइड्रोजन से क्लोरेट का अपचयन होना)। लवण का उदविच्छेदन भी हो जाता है। सन् १८९९ में इमहॉफ (Imhoff) ने यह दिखाया कि यदि विद्युत् विच्छेदन में थोड़ा सा पोटैसियम द्विक्रोमेट भी मिला दिया जाय तो विद्युत् धारा का प्रभाव अधिक सफल होता है। द्विक्रोमेट स्वयं अपचित होकर जो पदार्थ देता है वह कैथोड के चारों ओर महीन परत बना देता है जिससे वहाँ पर उत्पन्न नवजात हाइड्रोजन क्लोरेट का अपचयन नहीं कर पाता।

पोटैसियम क्लोरेट श्वेत मणिभीय लवण है जिसका स्वाद शीतल होता है। गले के दोष को दूर करने के लिये जो लौज़ेंजें बनती हैं उनमें इस कारण यह डाला जाता है। अधिक मात्रा में इसका सेवन न होना चाहिये क्योंकि तब यह विष का काम करता है। १५° पर १०० ग्राम पानी में केवल ६ ग्राम विलेय है पर गरम पानी में ५६·५ ग्राम के लगभग घुलता है।

पोटैसियम क्लोरेट का उपयोग ऑक्सीजन बनाने में भी होता है—

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

यह प्रतिक्रिया मैंगनीज़ द्विऑक्साइड की उपस्थिति में सरलता से होती है। वस्तुतः यदि मैंगनीज़ द्विऑक्साइड का उपयोग न किया जाय तो प्रतिक्रिया दो पदों में होती है। पहले तो पोटैसियम क्लोरेट गरम होने पर गलता है और विभाजित होकर परक्लोरेट और क्लोराइड देता है।

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

पोटैसियम परक्लोरेट का द्रवणांक क्लोरेट की अपेक्षा अधिक है, अतः गला हुआ द्रव्य फिर ठोस हो जाता है। इसे और अधिक गरम किया जाय तो यह विभाजित होकर ऑक्सीजन देगा—

$$3KClO_4 = 3KCl + 6O_2$$

फॉसफोरस और पोटैसियम क्लोरेट का मिश्रण थोड़ी सी रगड़ खाकर प्रबलता से विस्फुटित होता है। गन्धक और क्लोरेट का मिश्रण हथौड़े से ठोकने पर विस्फुटित होता है।

यदि क्लोरेट को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से प्रतिकृत किया जाय तो भयानक क्लोरीन परौक्साइड बनता है। इसीलिये कड़कड़ाहट की आवाज आती है (क्लोरेट की परीक्षण विधि)।

$$KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_3$$

$$HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

यह कड़कड़ाहट क्लोरीन परौक्साइड के विभाजन के कारण होती है।

$$2ClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2O_2$$

पोटैसियम क्लोरेट हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का निम्न प्रकार उपचयन करता है—

$$2KClO_3 + 4HCl = 2KCl + Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$$

दोनों के मिश्रण से लगभग वही काम लिया जा सकता है जो अम्लराज से। दोनों के मिश्रण का हलका विलयन गले के दोष को दूर करने के लिये कुल्ला करने के काम में भी आता है। क्लोरेट में विषाणुओं या रोगाणुओं को नष्ट करने के गुण हैं।

पोटैसियम परक्लोरेट, $KClO_4$—यह बताया जा चुका है कि पोटैसियम क्लोरेट को गरम करने पर परक्लोरेट बनता है। क्लोरेटों के विद्युत् विच्छेदन से भी परक्लोरेट बनाये गये हैं। इस काम के लिये क्लोरेटों का सान्द्र विलयन न्यून तापक्रम पर लिया जाता है। विधान क्लोरेट के समान ही है, पर व्यापारिक रहस्य गुप्त रक्खे जाते हैं।

पोटैसियम आयोडेट, KIO_3—यह या तो आयोडीन और पोटैसियम हाइड्रौक्साइड की प्रतिक्रिया से बनाया जाता है—

$$3I_2 + 6KOH = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

अथवा पोटैसियम क्लोरेट और आयोडीन की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$2KClO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Cl_2$$

इस प्रतिक्रिया की यह विशेषता है कि यद्यपि क्लोरीन आयोडीन की अपेक्षा प्रबल माना जाता है, पर यहाँ आयोडीन क्लोरीन को बाहर निकाल देने में समर्थ प्रतीत होता है। पर वस्तुतः बात यह है कि आयोडेट क्लोरेट की अपेक्षा अधिक स्थायी पदार्थ है, अतः यह प्रतिक्रिया संभव हुई है। आयोडेट को विभाजित करने के लिये क्लोरेट की अपेक्षा अधिक ऊँचे तापक्रम की आवश्यकता है।

आयोडिक ऐसिड यद्यपि एक भास्मिक अम्ल है, इसके निम्न लवण भी प्राप्त होते हैं—KIO_3, $KH(IO_3)_2$ और $KH_2(IO_3)_3$।

पोटैसियम कार्बोनेट, K_2CO_3—मोती की भस्म (Pearlash)—यह बहुधा लकड़ी की राख में रहता है, और इसकी क्षारता के कारण बर्तन-मँजाई में यह राख काम आती है। यह पोटैसियम क्लोराइड से भी बनाया जा सकता है, पर अमोनिया-सोडा विधि का उपयोग नहीं किया जा सकता, क्योंकि पोटैसियम बाइकार्बोनेट इतना विलेय है कि अमोनियम बाइकार्बोनेट से यह अवक्षिप्त नहीं हो सकता।

(१) पोटैसियम क्लोराइड के विलयन का विद्युत् विच्छेदन करते हैं। कैथोड पर जो पोटाश बनता है, उसमें कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करके पोटैसियम कार्बोनेट बना लेते हैं—

$$Cl_2 \leftarrow Cl^- \leftarrow KCl \rightarrow K^+ \rightarrow K \rightarrow KOH$$

—ऋ +ऋ H_2O

एनोड कैथोड

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

(२) मेगनीशियम कार्बोनेट और पोटैसियम क्लोराइड, एवं कार्बन द्विऑक्साइड की प्रतिक्रिया से पहले मेगनीशियम हाइड्रोजन कार्बोनेट बनता है जो अविलेय है—

$$3MgCO_3 + 2KCl + CO_2 + 9H_2O$$
$$\rightarrow 2\,[MgKH(CO_3)_2 . 4H_2O] + MgCl_2$$

इस द्विगुण लवण पर पानी की यदि प्रतिक्रिया की जाय तो अविलेय मेगनीशियम कार्बोनेट अवक्षिप्त हो जाता है, और पोटैसियम कार्बोनेट विलयन में चला जाता है—

$$2[MgKH(CO_3)_2 . 4H_2O] = 2MgCO_3 \downarrow + K_2CO_3 + CO_2 + 9H_2O$$

पोटैसियम कार्बोनेट श्वेत पदार्थ है जो ८८०° के लगभग पिघलता है। यह जलग्राही है और पानी में बहुत घुलता है—१०० ग्राम पानी में १५° पर १०९ ग्राम और १००° पर १५६ ग्राम। सोडियम कार्बोनेट के समान यह स्थायी हाइड्रेट नहीं बनाता।

कभी कभी पोटैसियम कार्बोनेट का उपयोग जल सोखने के लिये भी किया जाता है। यदि थोड़ा सा पानी मिला एलकोहल ठोस पोटैसियम कार्बोनेट के साथ हिलाया जाय तो पानी को कार्बोनेट सोख लेगा, और विलयन के तेलहा परत पर एलकोहल तैरने लगेगा। रासायनिक गुणों में पोटैसियम कार्बोनेट सोडियम लवण के समान ही है।

पोटैसियम कार्बोनेट का विशेष उपयोग मृदु साबुन बनाने में होता है। ये मृदु साबुन बसाय अम्लों के पोटैसियम लवण हैं। कठोर काँच के व्यवसाय में भी इसका उपयोग है।

पोटैसियम सायनाइड, KCN—यह शुष्क पोटैसियम फेरोसायनाइड को श्वेत ताप तक गरम करके बनाया जा सकता है। कभी कभी फेरो-सायनाइड को पोटैसियम धातु के साथ भी गरम करते हैं—

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + Fe + 2C + N_2$$
$$K_4Fe(CN)_6 + 2K = 6KCN + Fe$$

यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड को पोटैसियम कार्बोनेट के साथ गलाया जाय तो सायनाइड और सायनेट दोनों बनते हैं—

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe$$

आज कल पोटैसियम सायनाइड बीलबी (Beilby) की विधि से बनाया जाता है। गले हुए पोटैसियम कार्बोनेट के मिश्रण को अमोनिया गैस द्वारा प्रतिकृत किया जाता है—

$$K_2CO_3 + C + 2NH_3 = 2KCN + 3H_2O$$

गले हुए सायनाइड को निथार कर शलाकाओं या ढोकों में ढाल लेते हैं। यह शुद्ध होता है।

पोटैसियम सायनाइड पानी और एलकोहल में विलेय है। इस श्वेत पदार्थ का द्रवणांक ६३४·५° है। यह अति भयानक विष है।

पोटैसियम सायनेट, KCNO—पोटैसियम सायनाइड को लेड-ऑक्साइड के साथ गलाने पर पोटैसियम सायनेट बनता है—

$$KCN + PbO = KCNO + Pb$$

पोटैसियम फेरोसायनाइड को पोटैसियम द्विक्रोमेट के साथ लोहे की प्याली में गरम करके भी यह बनाया जा सकता है। गले हुए द्रव्य को ८० प्रतिशत एलकोहल के साथ हिलाते हैं। विलयन में पोटैसियम सायनेट चला जाता है। प्रतिक्रिया इस प्रकार समझी जा सकती है—

$$\left.\begin{array}{l} K_4Fe(CN)_6 \rightarrow 4KCN + Fe + 2C + N_2 \\ K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2O + Cr_2O_3 + 3O \\ KCN + O \rightarrow KCNO \end{array}\right\}$$

पोटैसियम सायनेट का विलयन पानी से उदविच्छेदित हो जाता है—

$$KCNO + 2H_2O \rightarrow NH_3 + KHCO_3$$

विच्छेदित होने पर अमोनिया निकलती है।

पोटैसियम थायोसायनेट, KCNS—(पोटैसियम सलफोसायनाइड या रोडेमाइड)—यह पोटैसियम सायनाइड को गन्धक के साथ गलाकर बनाया जा सकता है—

$$KCN + S = KCNS$$

पोटैसियम फेरोसायनाइड को पोटैसियम कार्बोनेट और गन्धक के साथ गला कर भी बनाते हैं। स्पष्टतः, जैसा कि ऊपर बताया गया है पहले तो सायनाइड और सायनेट बनते हैं, जो गन्धक के साथ थायोसायनेट में परिणत हो जाते हैं।

पोटैसियम थायोसायनेट फेरिक लवणों के साथ रुधिर का सा लाल रंग देता है, और चाँदी के लवणों के साथ भी अवक्षेप देता है। इस लिये इसका उपयोग विश्लेषणात्मक रसायन में किया जाता है। इसका द्रवणांक १६१° है।

पोटैसियम नाइट्रेट या कलमी शोरा, KNO_3—हमारे देश के गावों में पोटैसियम नाइट्रेट बहुत पाया जाता है। चिली के शोरे की खोज के पूर्व बिहार प्रान्त से बहुत सा शोरा विदेशों को जाता था। उष्ण और नम जल वायु शोरे के लिये सहायक है। वनस्पति पदार्थों के सड़ने पर अमोनिया बनती है। नाइट्रिकारक कीटाणुओं द्वारा यह नाइट्रस और नाइट्रिक ऐसिड में परिणत हो जाता है, और फिर मिट्टी के क्षारों से संयुक्त होकर ये अम्ल पोटैसियम नाइट्रेट देते हैं। वर्षा का पानी इन विलेय लवणों को पृथ्वी पर फैला देता है। केशिका (Capillary) सिद्धान्त के अनुसार ये विलयन दीवारों पर चढ़ जाते हैं, और वहाँ नोना (या लोना) लगा देते हैं। पहले अकेले बिहार प्रान्त से २०,००० टन शोरा बाहर जाता था, पर अब तो पंजाब और सिंध को मिला कर भी कुछ हजार टन ही इसका व्यवसाय रह गया है। कानपुर, गाजीपुर, बनारस और प्रयाग के जिलों में भी काफी शोरा है। नेपाल से भी शोरा काफी आता है।

साधारण शोरा वाली अच्छी लोना मिट्टी में ६६% पोटैसियम नाइट्रेट, २२% सोडियम क्लोराइड, ३·६५% सोडियम सलफेट, २·५४% मेगनीशियम नाइट्रेट और ५% पानी होता है। पर कुछ स्थलों की मिट्टी में २५ प्रतिशत ही शोरा होता है, कच्चे शोरे को कुठिया कहते हैं।

विदेशों में पोटैसियम नाइट्रेट चिली के शोरे और पोटैसियम क्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनाते हैं—

$$KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl$$

इन चारों लवणों की विलेयता इस प्रकार की है (देखो सारणी) कि यदि उबलते हुए संतृप्त पोटैसियम क्लोराइड विलयन में उबलता हुआ सोडियम नाइट्रेट का संतृप्त विलयन छोड़ा जाय तो सोडियम क्लोराइड अवक्षिप्त हो जायगा।

लवण	विलेयता (१०० ग्राम पानी में)	
	२०° पर	१००° पर
सोडियम क्लोराइड	३५·६	४० ८
पोटैसियम क्लोराइड	३७·४	५६·६
सोडियम नाइट्रेट	८७·५	१८०
पोटैसियम नाइट्रेट	३१·२	२४७

क्योंकि १००° पर इसकी विलेयता सब से कम है, गरम गरम विलयन को इस अवस्था में यदि छान लिया जाय और २०° तक ठंढा किया जाय तो पोटैसियम नाइट्रेट जो सब से कम विलेय है, पृथक् हो जायगा।

पोटैसियम नाइट्रेट के श्वेत मणिभ होते हैं। यह ठंडे पानी में कम और गरम पानी में बहुत अधिक विलेय है। इसे गरम किया जाय तो ३४०° पर यह पिघलता है, और फिर धीरे धीरे विभाजित होने लगता है। विभाजन पर ऑक्सीजन निकलता है।

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

आतिशबाजी की बारूद के काम यह आता है। कोयले (१ भाग) और गन्धक (१ भाग) के साथ मिल कर (शोरा ६ भाग) बन्दूक की बारूद भी यह बनाता है। इससे शोरे का तेजाब अर्थात् नाइट्रिक ऐसिड भी बनता है।

पोटैसियम सलफाइड, K_2S_2, K_2S_5—ये सलफाइड सोडियम सलफाइड के समान हैं, और लगभग उन्हीं विधियों से तैयार भी होते हैं। यदि पोटैसियम कार्बोनेट को गन्धक के आधिक्य के साथ गलाया जाय तो पोटैसियम पंच-सलफाइड, K_2S_5, बनता है जिसे "लिवर आव् सलफ़र" भी कहते हैं। कास्टिक पोटाश और हाइड्रोजन सलफाइड के संसर्ग से **हाइड्रो-सलफाइड,** $2KHS.H_2O$, बनता है। इसके एलकोहल में बनाये विलयन को महीन गन्धक के साथ उबाला जाय तो पंच-सलफाइड फिर मिलता है; जिसके चटक नारंगी रंग के मणिभ होते हैं।

पोटैसियम सलफाइट, K_2SO_3 **और बाइसलफाइट,** $KHSO_3$—यदि कास्टिक पोटाश के विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित किया जाय तो पोटैसियम बाइसलफाइट बनता है।

$$KOH + SO_2 = KHSO_3$$

इसके विलयन में यदि पोटाश विलयन छोड़ दिया जाय, तो यह पोटैसियम सलफाइट बन जायगा—

$$KHSO_3 + KOH = K_2SO_3 + H_2O$$

पोटैसियम सलफेट, K_2SO_4 **और ऐसिड सलफेट,** $KHSO_4$—यह लवण अधिकतर पोटैसियम क्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। खनिज **कैनाइट,** $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2, 6H_2O$, से भी बनाया जा सकता है। इसके मणिभीकरण करने पर पहले तो पोटैसियम मेगनीशियम सलफेट, $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$, के मणिभ मिलते हैं। यदि इनके गरम विलयन में पोटैसियम क्लोराइड डाला जाय, तो निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$K_2SO_4.MgSO_4 + 3KCl = 2K_2SO_4 + KCl.MgCl_2$$

४०° के ऊपर इस विलयन में से पोटैसियम सलफेट के मणिभ मिल जाते हैं।

(२) पोटैसियम सलफाइट के विलयन में यदि ब्रोमीन जल छोड़ा जाय तो यह उपचित होकर पोटैसियम सलफेट बन जायगा—

$$K_2SO_3 + Br_2 + H_2O = K_2SO_4 + 2HBr$$

(३) पोटैसियम क्लोराइड को सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत करने पर पहले पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट मिलता है—

$$KCl + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCl$$

यह गुणों में सोडियम हाइड्रोजन सलफेट के समान है।

पोटैसियम परसलफेट, $K_2S_2O_8$—यदि पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट का विद्युत् विच्छेदन किया जाय, और सैल में यदि एलेक्ट्रोडों के बीच में छिद्रमय परदा हो तो पोटैसियम परसलफेट बनेगा—

$$KOH \leftarrow K \leftarrow K^+ \leftarrow KHSO_4 \rightarrow HSO_4^- \rightarrow 2HSO_4 \rightarrow H_2S_2O_8$$

+ऋ (कैथोडर पर) —ऋ (ऐनोड पर)

$$2KOH + H_2S_2O_8 = K_2S_2O_8 + 2H_2O$$

पोटैसियम परसलफेट क्योंकि कम विलेय है, अतः आसानी से मणिभीकृत होता है।

पोटैसियम परसलफेट को गरम करें तो यह गन्धक त्रिऑक्साइड और ऑक्सीजन देगा—

$$2K_2 S_2 O_8 = 2K_2 SO_4 + 2SO_3 + O_2$$

परसलफेट प्रबल उपचायक या ऑक्सीकारक होते हैं। उनके विलयनों को गरम किया जाय तो सलफेट और ऑक्सीजन देते हैं—

$$2K_2 S_2 O_8 + 2H_2 O = 2K_2SO_4 + 2H_2 SO_4 + O_2$$

फेरस लवणों को फेरिक में परिणत कर देते हैं—

$$2FeSO_4 + K_2 S_2 O_8 = K_2 SO_4 + Fe_2 (SO_4)_3$$

इसी प्रकार ये मैंगनस लवणों को मैंगनीज़ द्विऑक्साइड में परिणत करते हैं—

$$MnSO_4 + K_2 S_2 O_8 + 2H_2 O = K_2 SO_4 + MnO_2 + 2H_2 SO_4$$

इसी प्रकार क्रोमियम लवणों को क्रोमेटों में परिणत करते हैं, और पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन मुक्त करते हैं। इन प्रतिक्रियाओं का सार यह है—

$$K_2 S_2 O_8 + H_2 O = K_2 SO_4 + H_2 SO_4 + O$$

यह मुक्त ऑक्सीजन ही समस्त इन प्रतिक्रियाओं में काम आता है। परसलफेट के विलयन में जस्ता धातु भी घुल जाती है—

$$K_2 S_2 O_8 + Zn = K_2 SO_4 + ZnSO_4$$

पोटैसियम परमैंगनेट, $KMnO_4$—इसका उल्लेख मैंगनीज़ लवणों के साथ किया जायगा। यह लवण पाइरोलूसाइट, MnO_2, से तैयार किया जाता है। इसे पोटैसियम कार्बोनेट या कास्टिक पोटाश के साथ गलाते हैं। पहले तो एक हरा सा पदार्थ मिलता है, जो **पोटैसियम मैंगनेट,** $K_2 MnO_4$, है। यह प्रतिक्रिया पोटैसियम नाइट्रेट की उपस्थिति में आसानी से होती है—

$$K_2 CO_3 + MnO_2 + O = K_2 MnO_4 + CO_2$$

इस हरे मैंगनेट के विलयन में यदि सलफ्यूरिक ऐसिड डाला जाय, तो पोटैसियम परमैंगनेट प्राप्त होता है जिसके विलयन का रंग लाल होता है, प्रतिक्रिया में मैंगनीज़ द्विऑक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है—

$$3K_2 MnO_4 + 2H_2 SO_4 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2 SO_3 + 2H_2O$$

इस विधि में मैंगनीज़ की काफी क्षति होती है, अतः अब तो परमैंगनेट विद्युत् विच्छेदन की विधि से तैयार किया जाने लगा है। पोटैसियम मैंगनेट का उपचयन करने के लिये लोहे के एलेक्ट्रोड प्रयोग किये जाते हैं, जो परदे द्वारा पृथक् रहते हैं। ऐनोड पर उपचयन होता है।

$$2K_2MnO_4 + H_2O + O = 2KMnO_4 + 2KOH$$

यह प्रबल उपचायक अर्थात् ऑक्सीकारक पदार्थ है। शिथिल, क्षारीय और अम्लीय तीनों प्रकार के विलयनों में यह उपचयन करता है। यह कीटाणु-हर भी है। इसकी प्रतिक्रियाओं का उल्लेख आगे किया जावेगा, इसके मणिभ गहरे रंग के हरी आभा लिये होते हैं। १५° पर १०० ग्रैम पानी में ६·४५ ग्राम घुलता है।

अम्लीय विलयनों में ऑक्सीकरण या उपचयन—

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 3MnSO_4 + H_2O + 5O$$

क्षारीय विलयनों में उपचयन—

$$2KMnO_4 + H_2O = 2KOH + 2MnO_2 + 3O$$

इसके मणिभ हाइड्रोजन में गरम करने पर जलने लगते हैं—

$$2KMnO_4 + 5H_2 = 2KOH + 2MnO + 4H_2O$$

लाल पोटाश या पोटैसियम द्विक्रोमेट, $K_2Cr_2O_7$—यह पदार्थ भी विशेष ऑक्सीकारक है, और इसका बहुत उपयोग होता है। इसका विशेष उल्लेख क्रोमियम के अध्याय में होगा। क्रोम-आयरन खनिज को पीसते हैं और फिर भूनते हैं। फिर चूना और पोटैसियम कार्बोनेट के साथ इसे उपचायक या ऑक्सीकारक ज्वाला में गरम किया जाता है। ऐसा करने पर **पोटैसियम क्रोमेट,** K_2CrO_4, बनता है—

$$4FeCr_2O_4 + 8CaCO_3 + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 8CaCrO_4 + 8CO_2$$

$$CaCrO_4 + K_2CO_3 = K_2CrO_4 + CaCO_3$$

पोटैसियम क्रोमेट विलेय है। पानी में घोल कर इसके पीले मणिभ जमाये जा सकते हैं। पोटैसियम क्रोमेट में यदि सलफ्यूरिक ऐसिड मिला दिया जाय तो पोटैसियम द्विक्रोमेट बन जायगा।

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट के मणिभ लाल होते हैं। ये १५° पर १०० ग्राम पानी में १० ग्राम और १००° पर ६४ ग्राम विलेय हैं।

ऐसिड के अभाव में ये इस प्रकार उपचयन करते हैं—

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4H_2 O = 2KOH + 2Cr (OH)_3 + 3O$$

ऐसिड की उपस्थिति में उपचयन इस प्रकार होता है—

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4H_2 SO_4 = K_2 SO_4 + Cr_2 (SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

जिलेटिन और द्विक्रोमेट का विलयन धूप में रखने पर काला पड़ जाता है और जिलेटिन विलेय बन जाती है। "फोटोग्राफिक कार्बन प्रिंटिंग" का आधार इसी प्रतिक्रिया पर है।

पोटैसियम फेरोसायनाइड और फेरिसायनाइड, $K_4Fe (CN)_6$ और $K_3Fe (CN)_6$—कोल गैस में जो हाइड्रोसायनिक ऐसिड होता है उसका उपयोग आज कल फेरोसायनाइड बनाने में करते हैं।

(१) यदि शुद्ध फेरस सलफेट के विलयन को पोटैसियम सायनाइड में डालें, तो पहले तो भूरा अवक्षेप आवेगा जो सायनाइड के आधिक्य में घुलता जायगा। जब थोड़ा सा स्थायी अवक्षेप प्रकट होने लगे, विलयन को छान लो। इस विलयन को सुखाकर फेरोसायनाइड के पीले मणिभ प्राप्त किये जा सकते हैं—

$$FeSO_4 + 2KCN = K_2 SO_4 + Fe (CN)_2$$

$$Fe (CN)_2 + 4KCN = K_4Fe (CN)_6$$

(२) कोई भी नाइट्रोजन-युक्त कार्बनिक पदार्थ (जैसे सींघ, चमड़ा, अन्न, आदि) लोहे के चूरे और पोटैसियम कार्बोनेट के साथ यदि गलाया जाय तो पोटैसियम फेरोसायनाइड मिलेगा।

(३) सर्वथा शुष्क पोटैसियम थायोसायनेट को गलाकर यदि लोहे के चूरे के साथ (हवा या ऑक्साइडों की अनुपस्थिति में) गरम करें, और फिर गलित पदार्थ को पानी के साथ उबाला जाय तो पोटैसियम फेरोसायनाइड का विलयन मिलेगा—

$$KCNS + Fe = KCN + FeS$$

$$6KCN + FeS = K_4Fe (CN)_6 + K_2 S$$

पोटैसियम फेरोसायनाइड के मणिभ सुन्दर पीले रंग के होते हैं। १०० ग्राम पानी में १५° पर इनकी विलेयता २८ ग्राम और १००° पर १०० ग्राम होती है।

पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयन में यदि क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो **पोटैसियम फेरिसायनाइड**, $K_3Fe(CN)_6$, बनता है।

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2KCl + 2K_3Fe(CN)_6$$

इसके मणिभ महोगनी लाल रंग के होते हैं। १०० ग्राम पानी में १५° पर ये ४० ग्राम और १००° पर ८० ग्राम घुलते हैं। यह हलका सा उपचायक पदार्थ है। फेरोसायनाइड और फेरिसायनाइड का उपयोग लोहे के लवणों के साथ की प्रतिक्रिया में है।

पोटैसियम लवणों की पहिचान—पोटैसियम लवण सोडियम लवणों की उपस्थिति में भी कोबल्ट के नीले कांच में ज्वाला का रंग देखकर पहचाने जा सकते हैं। ज्वाला बैंगनी रंग की प्रतीत होगी। पोटैसियम लवणों के रश्मिचित्र में दो रेखाएँ ७६८७ A^0 और ७६६३ A^0 लाल प्रान्त में और एक ४०४४A^0 बैंगनी प्रान्त में होती है।

पोटैसियम परक्लोरेट, पोटैसियम फॉसफोटंग्सटेट, पोटैसियम ऐसिड टारट्रेट और पोटैसियम क्लोरोप्लेटिनेट ये लवण अविलेय हैं। विश्लेषणात्मक रसायन में इनके आधार पर पोटैसियम लवणों का परिमापन किया जाता है।

जिस विलयन में पोटैसियम की जाँच करना हो उसमें से अमोनियम आदि लवण निकाल देने के अनन्तर इस प्रकार परीक्षण करो—

(१) विलयन में प्लैटिनम चतुःक्लोराइड, H_2PtCl_6, का विलयन डाल कर उतना ही आयतन एलकोहल का डालो। K_2PtCl_6, का पीला अवक्षेप आवेगा।

(२) विलयन में परक्लोरिक ऐसिड का २०% विलयन थोड़ा सा डालो और उतने ही आयतन एलकोहल मिलाओ। पोटैसियम परक्लोरेट का सफेद अवक्षेप आवेगा।

(३) सोडियम कोबल्टि-नाइट्राइट का विलयन पोटैसियम लवण में डालने पर पीला अवक्षेप पोटैसियम कोबल्टि-नाइट्राइट का आवेगा।

(४) सोडियम पिक्रेट का विलयन पोटैसियम लवणों के साथ पीला मणिभीय या रवेदार अवक्षेप पोटैसियम पिक्रेट का देता है।

रुबीडियम, Rb.

सन् १८६१ में बुन्सन और करशाफ (Bunsen and Kirchhoff) ने लेपिडोलाइट (Lepidolite) खनिज का विशेष अध्ययन किया। उन्होंने क्षार तत्त्वों को प्लेटिनम क्लोराइड से अवक्षिप्त किया। अवक्षेप को बार-बार उबलते पानी से धोया। बाद को जो कम विलेय पदार्थ रह गया उसका वर्णानुक्रम परीक्षण (Spectrum analysis) किया। वर्णानुक्रम दर्शक में उन्हें लाल, हरे और पीले प्रान्तों में नयी रेखाएँ मिलीं। इनके आधार पर उन्हें निश्चय हो गया कि इस खनिज में नये क्षार तत्त्व हैं। सूर्य्य के वर्णानुक्रम के

चित्र ५६—बुनसन, करशॉफ और रास्को

लाल प्रान्त के सिरे की ओर दो चटक लाल जो रेखाएँ थीं उनके आधार पर ही नये तत्त्व का नाम रुबीडियम (रुबिडस = लाल) दिया गया।

रुबीडियम क्षार तत्त्वों के साथ काफी विस्तृत पाया जाता है। खनिजों में सब से अधिक लेपिडोलाइट में हैं। बुनसन और करशॉफ ने जिस खनिज पर काम किया था उसमें ०·२४% Rb_2O था। दक्षिण पश्चिमी अफ्रीका के एक लेपिडोलाइट में १·७३% पाया गया। पोल्यूसाइट, ल्यूसाइट, कार्नेलाइट आदि खनिजों में भी थोड़ा सा है। चुकन्दर, तमाखू, कहवा, चाय आदि अनेक वनस्पतियों में भी रुबीडियम मिलता है।

निष्कर्षण—प्रत्येक खनिज में रुबीडियम, सोडियम, पोटैसियम और सीज़ियम के साथ पाया जाता है। इन क्षार तत्त्वों के विलयन में अमोनियम फिटकरी डाली जाती है, और फिर विलयन का मणिभीकरण करते हैं। सब से पहले रुबीडियम और सीज़ियम की फिटकिरियाँ पृथक् होती हैं।

ऐसिड टारट्रेट, कोबल्टिनाइट्राइट और क्लोरोप्लैटिनेटों की विलेयताओं के आधार पर भी ये क्षार तत्त्व पृथक् किये जा सकते हैं।

रुबीडियम को सीज़ियम से पृथक् करने के लिए आंशिक मणिभी-करण का आश्रय लेना पड़ता है। नोयस और ब्रे (Noyes and Bray) के अनुसार सोडियम नाइट्राइट और बिसमथ नाइट्रेट का ऐसीटिक ऐसिड में विलयन रुबीडियम और सीज़ियम को पोटैसियम से पृथक् करने में अच्छा माना गया है। सीज़ियम का अवक्षेप $[Cs_2 Na Bi (NO_3)_6]$ रुबीडियम के इसी प्रकार के अवक्षेप से कम विलेय है।

सिलिकोटंग्सटिक ऐसिड डालने पर $4CsO, SiO_2 12WO_3$ का तो अवक्षेप आता है पर रुबीडियम सिलिकोटंग्सटेट का अवक्षेप नहीं आता।

सोडियम, पोटैसियम और रुबीडियम के फ्लोओसिलिकेट सीज़ियम के लवण की अपेक्षा बहुत कम विलेय है।

धातु-कर्म—(१) रुबीडियम सायनाइड या गले हुए रुबीडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से धातु मिल सकती है। रुबीडियम हाइड्रौक्साइड को ऐल्यूमीनियम या मेगनीसियम के साथ गरम करके रुबीडियम धातु मिल सकती है।

$$2Rb\,OH + Mg = 2Rb + Mg(OH)_2$$

(२) रुबीडियम कार्बोनेट को कार्बन या मेगनीशियम के साथ गरम करके धातु मिलती है—

$$Rb_2CO_3 + Mg = 2Rb + MgO + CO_2$$

क्षार लवणों की विलेयताएँ

१०० ग्राम पानी में

	लीथियम	सोडियम	पोटैसियम	रुबीडियम	सीज़ियम
घ$_2$ $Al_2(SO_4)_3.24H_2O$	—	११० (१५°)	५·७(०°)	१·३(०°)	०·३४(०°)
घ$_2$ $PtCl_6$	विलेय	षष्ठहाइड्रेट ६६(१५°)	०·७४(०°)	०·१८४(०°)	०·०२४(०°°)
घ $HC_4H_4O_6$	—	सामान्यटारट्रेट २६(६°)	०·३७(०°)	१·१८(२५°)	६·७(२५)
6 घ $NO_2.2Co(NO_2)_3.3H_2O$	—	विलेय	०·०६(०°)	०·००५०५(१७°)	०·००४६७(१७°)
घ ClO_4	विलेय	२०६(१५°)	०·७५(०°)	०·०५६(१८·५°)	०·८(०°)
घ IO_4	विलेय	विलेय	०·६६(१३°)	०·६५(१३°)	२·१५(१५°)
घ MnO_4	—	विलेय	२·८३(०°)	५·५(०°)	०·०६७(१०)
घ$_2$ $SiW_{12}O_{42}$	—	—	—	—	०·००५(२०°)
घ$_2$ SiF_6	७३(१७°)	०·६५(१७·५°)	०·१२(१७·५°)	०·१६(२०°)	६०(१७°)

धातु के गुण—यह चाँदी के समान श्वेत धातु है। यह—१०° पर भी मोम के समान नरम रहती है। यह धातु एलकोहल में विलेय है। इसके द्रवणांक (३८·५°) और क्वथनांक (६६६°) पहले दिये जा चुके हैं। हवा में स्वयं जल उठती है और Rb_2O और RbO_2 ऑक्साइड बनते हैं। ठंढे पानी से ही प्रतिक्रिया करके हाइड्रौक्साइड, RbOH, देती है। यह अम्लों के साथ भी तीव्र प्रतिक्रिया करती है। यह धातु मिट्टी के तैल में सुरक्षित नहीं रक्खी जा सकती। सुरक्षित रखना हो तो शून्य में या हाइड्रोजन के वातावरण में इसे रखना चाहिये। पोटैसियम के समान इस में भी रेडियोऐक्टिव गुण होते हैं। यह बीटा-किरण देती है। इसका अर्ध-जीवन काल $१०^{११}$ वर्ष ठहरता है।

यौगिक—रुबीडियम के यौगिक पोटैसियम यौगिकों के समरूपक (isomorphous) हैं और पोटैसियम यौगिकों की अपेक्षा अधिकतर अधिक विलेय हैं। रुबीडियम अनेक अविलेय लवण देता है, जैसे क्लोरोप्लैटिनेट, Rb_2PtCl_6; परक्लोरेट, $RbClO_4$; सिलिकोफ्लोराइड $RbSiF_6$; ऐसिड टार्ट्रेट, COOH. CH (OH). CH (OH). COORb इनकी विलेयतायें साथ में दी गयी सारणी में अंकित है। हैलोजनों के साथ रुबीडियम अनेक बहुहैलाइड जैसे $RbIBr_3$, $RbICl_4$ आदि देता है। रुबीडियम लवण ज्वाला को बैंगनी रंग देते हैं।

सीज़ियम, Cs.

सन् १८४६ में प्लैटनर (Plattner) ने पौलुक्स (pollux) या पौल्यूसाइट नामक खनिज का जब विश्लेषण किया, तो सब ज्ञात द्रव्यों की मात्रा निकालने पर भी योग ९२·७५ प्रतिशत रहा। ऐसी कमी क्यों रही, इस रहस्य का बहुत दिनों तक पता न चला। सन् १८६४ में पिसानी (Pisani) ने उसी खनिज का विश्लेषण करके यह पता लगाया कि जिसे प्लैटनर ने पोटैसियम समझा था, वह वस्तुतः एक भारी तत्त्व सीजियम था। सीज़ियम के परमाणुभार के हिसाब पर जो शोधन किया गया उससे प्लैटनर का विश्लेषण ठीक निकला।

सन् १८६० में बुनसन और करशॉफ ने अपने बनायें नये स्पेक्ट्रोस्कोप से यह देखा कि कुछ चश्मों के पानी में घुले पदार्थ नीले प्रान्त में कुछ नयी रेखाएँ देते हैं। उन्हों ने यह ठीक समझा कि ये रेखाएँ एक नये तत्त्व

की विद्यामानता की सूचक हैं। इस तत्त्व का नाम उन्होंने सीज़ियम दिया (सीज़ियम—आकाश नीलिमा) स्पेक्ट्रोस्कोप की सहायता से खोजा गया यह पहला नया तत्त्व था। बाद को तो रुबीडियम, थैलियम, इंडियम, गैलियम आदि अनेक नये तत्त्वों का आविष्कार इसकी सहायता से हुआ।

सीज़ियम अन्य क्षार तत्त्वों के साथ थोड़ी सी मात्रा में प्रकृति में बहुत विस्तृत है। खनिज पौल्यूसाइट (या पौलुक्स) जल युक्त सीज़ियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट है—$H_2 O, 2Cs_2 O. 2Al_2 O_3. 9SiO_2$. इसमें ३४% CsO_2 होता है। लेपिडोलाइट में ०·०८ से ०·७२ प्रतिशत तक CsO_2 होता है। तम्बाकू में भी थोड़ा सा पाया जाता है, पर अन्य वनस्पतियाँ इसका विशेष शोषण नहीं करती हैं। पोटैसियम के अभाव में तो सीज़ियम वनस्पतिक जीवन के लिये विष का काम करता है। अन्य प्राणियों के लिये भी यह विषैला है।

निष्कर्षण—१. पौल्यूसाइट के महीन चूर्ण को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ जल ऊष्मक पर विभाजित करते हैं। इस अम्लीय विलयन को या तो ऐण्टीमनी त्रिक्लोराइड के साथ प्रतिकृत करते हैं, जिससे ऐण्टीमनी और सीज़ियम का द्विगुण क्लोराइड अवक्षिप्त हो जाता है—$3CsCl. 2SbCl_3$; अथवा दूसरी विधि में इसमें अमोनियम फिटकरी के रवे आधिक्य में डालते हैं। इसका मणिभीकरण करने पर पहले मणिभ सीज़ियम फिटकरी, $CsAl (SO^4)_2 . 12H_2 O$, के आते हैं।

२. लेपिडोलाइट से—इसके महीन चूरे को कैलसियम कार्बोनेट और अमोनियम क्लोराइड के साथ गरम किया जाता है, और फिर पानी के साथ अच्छी तरह हिलाते हैं। छने विलयन को उड़ा कर गाढ़ा कर लेते हैं। इसमें फिर सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ते हैं। ऐसा करने पर कैलसियम सलफेट अवक्षिप्त हो जाता है। विलयन को फिर सोडियम कार्बोनेट से शिथिल करते हैं। जब सब कैलसियम दूर हो जाय, तो विलयन में क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड छोड़ते हैं। ऐसा करने पर रुबीडियम और सीज़ियम दोनों के क्लोरोप्लैटिनेट अवक्षिप्त हो जाते हैं। हाइड्रोजन के प्रयोग से विलयन में से प्लैटिनम का आधिक्य अवक्षिप्त कर लिया जाता है और सीज़ियम और रुबीडयम प्लैटिनिक्लोराइड विलयन में रह जाते हैं। दोनों का फिर आंशिक मणिभीकरण किया जाता है, पहले सीज़ियम के रवे आते हैं और फिर रुबीडियम के।

धातु-कर्म—(१) सब से पहले सन् १८८१ में सेटरबर्ग (Setterberg) ने सीज़ियम सायनाइड और बेरियम सायनाइड के मिश्रण के विद्युत् विच्छेदन से सीज़ियम धातु पायी। (२) सीज़ियम हाइड्रौक्साइड को निकेल के भभके में ऐल्यूमीनियम के साथ रक्ततप्त करने पर भी धातु मिलती है। (३) सीज़ियम हाइड्रौक्साइड या कार्बोनेट को हाइड्रोजन के प्रवाह में मेगनीशियम के साथ गरम करके भी इसे बना सकते हैं— $2CsOH + H_2 = 2Cs + 2H_2O$. (४) सीजियम क्लोराइड को कैलसियम के साथ गरम करके भी बनाते हैं।

$$2CsCl + Ca = CaCl_2 + 2Cs$$

गुण—शुद्ध सीज़ियम चाँदी के समान चमकने वाली श्वेत धातु है। पर बहुधा ऑक्साइड या नाइट्राइड से मिली रहने के कारण इसका रंग सुनहरा प्रतीत होता है। यह धातुओं में सब से अधिक नरम है। इसका द्रवणांक २६·५° है अर्थात् हमारे गरमी के दिनों में यह पिघल जायगी। हवा में खुली छोड़ देने पर यह शीघ्र मैली हो जाती है और अशुद्धियों के प्रभाव से पिघल जाती है अथवा आग पकड़ लेती है। ऐसा होने पर ऑक्साइड बन जाता है।—११६° के नीचे तापक्रम पर सीज़ियम और पानी की प्रतिक्रिया नहीं होती है। (रुबीडियम और पानी के लिए यह निम्नतम सीमा—१०८°, पोटैसियम के लिये—१०५° और सोडियम के लिये—९८° है)। सोडियम सब ज्ञात धातुओं की अपेक्षा अधिक सक्रिय और विद्युत् धनात्मक है। इसका परमाणु-आयतन भी सब से अधिक है। इस धातु का घनत्व १·८७ है, पर फिर भी यह पानी पर तैरता है, और शीघ्र लाल बैंगनी रंग की ज्वाला से जलने लगता है।

यौगिक—सीज़ियम के यौगिक सोडियम आदि क्षार यौगिकों के समान होते हैं। इसके हैलाइड, कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट, सलफेट, नाइट्रेट, सायनाइड आदि तैयार किये गये हैं। सीज़ियम सलफेट में बैराइटा विलयन डालकर सीज़ियम हाइड्रौक्साइड तैयार किया गया है—

$$Cs_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2Cs(OH) + BaSO_4 \downarrow$$

यह सब क्षारों से अधिक प्रबल है।

सीज़ियम ऑक्सीजन से संयुक्त होकर Cs_2O और परौक्साइड, Cs_2O_2, देता है। ये ऑक्साइड पानी के साथ हाइड्रौक्साइड देते हैं।

Cs_2O_3 और Cs_2O_4 (और संभवतः Cs_3O, Cs_4O और Cs_7O) इसके अन्य मुख्य ऑक्साइड हैं।

ऊँचे तापक्रम पर सीज़ियम हाइड्रोजन के साथ संयुक्त होकर सीज़ियम हाइड्राइड, CsH, देता है। यह नीचे तापक्रमों पर अस्थायी है और पानी के साथ उग्रता से प्रतिकृत होता है—

$$CsH + H_2O = CsOH + H_2$$

नाइट्रोजन के साथ यह नाइट्राइड, Cs_3N, और एज़ोइमाइड, CsN_3, देता है।

सीज़ियम में द्विगुण संकीर्ण लवण बनाने की क्षमता बहुत अधिक है। फलतः यह कई प्रकार के हैलोजन यौगिक देता हैं—CsI_3, $CsBr_3$, CsI_2Br, $CsIBr_2$, $CsFICl_3$, CsI_9। द्विक्लोरोआयोडाइड, $CsCl_2I$, इन यौगिकों में विशेष उल्लेखनीय है, यह मणिभीय स्थायी पदार्थ है।

सीज़ियम के अविलेय यौगिकों की विलेयताएँ पीछे दी जा चुकी हैं।

सीज़ियम धातु और उसके धातु संकरों का उपयोग फोटो-इलेक्ट्रिक सैल में विशेष किया जाता है। रेडियो नलियों में भी इसका प्रयोग होता है।

अमोनियम लवण

अमोनियम लवणों में और क्षार धातुओं के लवणों में बड़ी समानता है। अतः हम इनका उल्लेख यहाँ ही कर देना उचित समझते हैं। अमोनिया, NH_3, के लवण हाइड्र-ऐसिडों के साथ मिलने पर NH_4^+ मूल देते हैं जिसे "**अमोनियम**" कहा जाता है—

$$NH_3 + HCl \rightarrow [NH_4]Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

अमोनियम मूल सोडियम आदि के समान धनात्मक एक-संयोज्य है।

अमोनियम संरस (एमलगम)—जब सोडियम संरस (एमलगम) अमोनियम क्लोराइड के संसर्ग में आता है तो यह फूलने लगता है। ऐसा होने पर अमोनियम एमलगम बनता है। नम नौसादर (अमोनियम क्लोराइड) में थोड़ा सा पारा मिला कर यदि इसमें बिजली की धारा प्रवाहित करें, तो भी अमोनियम संरस बन जायगा। अमोनियम संरस का बनना इस बात का द्योतक है कि अमोनियम मूल स्थितंत्र स्थिति रखता है, यद्यपि इसके पृथक् करने की चेष्टाएँ पूरी तरह सफल नहीं हो सकी हैं।

अमोनियम फ़्लोराइड, NH_4F—यह अमोनिया और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। यह श्वेत रवेदार पदार्थ है। शराब के व्यवसाय में इसका उपयोग होता है।

अमोनियम क्लोराइड, NH_4Cl—इसका पुराना नाम नवसार या नौसादर (sal ammoniac) है, और यह बहुत पुराने समय से व्यवहार में आता है। ऊँट के विष्ठा के काजल को उसमें नमक मिला कर गरम किया जाता था। ऐसा करने पर नौसादर उड़ने लगता था जिसे फिर ठंडा करके चूर्ण प्राप्त कर लेते थे। ऊँट की विष्ठा के काजल में अमोनियम कार्बोनेट रहता है—

$$(NH_4)_2 CO_3 + 2NaCl = 2NH_4Cl + Na_2 CO_3$$

अमोनियम क्लोराइड आजकल अमोनियम सलफेट के विलयन को नमक के साथ उबाल कर अथवा अमोनिया गैस को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में सोख कर बनाते हैं। इसके स्वच्छ घनाकृतिक श्वेत मणिभ होते हैं। यह १५° पर १०० ग्राम पानी में ३५ ग्राम, और १००° पर ७७ ग्राम विलेय है। गरम करने पर यह ३३७° पर उड़ने लगता है। ४००° पर इसका वाष्प-घनत्व जितना है उसके आधार पर इसका अणुभार आधे के लगभग ठहरता है। बात यह है कि ऊँचे तापक्रमों पर यह निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार विघटित होने लगता है—

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

ऊँचे तापक्रमों पर प्रसरण विधि (diffusion) द्वारा अमोनिया और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की वाष्पें अलग अलग की जा सकती हैं।

अमोनियम सलफेट, $(NH_4)_2 SO_4$—इसका उपयोग खाद के रूप में बहुत होता है। कोयले के भभके के बाद जो द्रव बच रहता है उसमें अमोनियम लवण होते हैं। इनको चूने से प्रतिकृत करते हैं। ऐसा करने पर जो अमोनिया निकलती है उसे गन्धक के तेज़ाब में सोख लेते हैं। अथवा कभी कभी तपाये हुए जिप्सम ($CaSO_4$) को पानी में छितराते हैं, और अमोनिया गैस और कार्बन द्विऑक्साइड इसमें प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर कैलसियम कार्बोनेट का जो अवक्षेप आता है, छान कर अलग कर देते हैं। विलयन में से अमोनियम सलफेट के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 \downarrow$$

हमारे देश में टाटा आदि के लोहे के कारखानों में अमोनियम सलफेट भी बनता है। पर अब यह पहले की अपेक्षा कम बनने लगा है। सन् १६३१ में १२११३ टन था, सन् १६३२ में ६४७४ टन ही। विदेश से भी यह लवण बहुत आता है।

अमोनियम सलफाइड, NH_4HS, **और,** $(NH_4)_2S$—जब अमोनिया के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाती है तब अमोनियम हाइड्रोसलफाइड, NH_4HS, बनता है। पर यदि अमोनिया अधिक हो और तापक्रम—१८° के निकट हो, तो अमोनियम सलफाइड, $(NH_4)_2S$, के नीरंग मणिभ प्राप्त होते हैं। यदि अमोनिया के विलयन में गन्धक पुष्प आलत (suspend) कर दिये जायं, और फिर हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय, तो पीला अमोनियम बहुसलफाइड, $(NH_4)_2S_2$, प्राप्त होता है, जिसका उपयोग विश्लेषणात्मक परीक्षण में (आर्सेनिक, एण्टीमनी, और वंग के परीक्षण में) किया जाता है।

$3(NH_4)_2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_3$ अमोनियम थायोआर्सेनाइट

$3(NH_4)_2S + As_2S_5 + 4(NH_4)_3AsS_4$ थायोआर्सीनेट

$[(NH_4)_2S + S] + SnS = (NH_4)_2SnS_3$ थायोस्टैनेट

$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3SbS_4$ थायोएंटीमनेट

इस प्रकार के लवण आर्सेनिक, एंटीमनी और वंग के सलफाइडों के साथ बनते हैं, जो सब विलेय हैं।

अमोनियम कार्बोनेट, $(NH_4)_2CO_3$—यदि दो भाग खड़िया का १ भाग अमोनियम क्लोराइड या सलफेट के साथ ऊर्ध्वपात (sublime) किया जाय तो अमोनियम कार्बोनेट बनेगा जिसकी वाष्पों को सीसे के कमरों में ठंढा किया जाता है—

$$2NH_4Cl + CaCO_3 = (NH_4)_2CO_3 \uparrow + CaCl_2$$

अमोनियम कार्बोनेट का पानी में जो विलयन होता है, उसमें अमोनियम कार्बेमेट भी रहता है—

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_2COONH_4 + H_2O$$

यह कार्बेमिक ऐसिड, NH_2COOH, का अमोनियम लवण है—

$$CO\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix} \qquad CO\begin{matrix}/NH_4\\ \backslash OH\end{matrix}$$

कार्बनिक ऐसिड कार्बनिक ऐसिड

अमोनियम सायनाइड, NH_4CN—अमोनियम क्लोराइड को पोटैसियम फेरोसायनाइड के साथ गरम करने पर यह बनता है—

$$2NH_4Cl + K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + 2NH_4CN + 2FeCl_2$$

अथवा मरक्यूरिक सायनाइड और अमोनियम क्लोराइड के योग से बनता है—

$$Hg(CN)_2 + 2NH_4Cl = 2NH_4CN + HgCl_2$$

यह पानी और एलकोहल दोनों में विलेय है, और प्रबल विष है।

अमोनियम सायनेट, NH_4CNO—यदि अमोनियम क्लोराइड और पोटैसियम सायनेट के विलयनों को गरम किया जाय तो विलयन में अमोनियम सायनेट बनेगा—

$$KCNO + NH_4Cl = NH_4CNO + KCl$$

पर यह यौगिक शीघ्र ही अणु-आन्तरिक परिवर्त्तन कर लेता है, और यूरिया बन जाता है—

$$NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$$

वूहर (Wohler) ने इस विधि से सर्व प्रथम एक ऐसे कार्बनिक पदार्थ का संश्लेषण किया जो प्रकृति में पाया जाता था। इस प्रयोग ने रसायन-जगत् में एक नया संश्लेषण युग प्रारंभ कर दिया।

यदि पीले अमोनियम सलफाइड के विलयन को हाइड्रोसायनिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय तो **अमोनियम थायोसायनेट,** NH_4CNS, बनेगा—

$$(NH_4)_2S_2 + HCN \rightarrow NH_4CNS + NH_4SH$$

अमोनियम नाइट्राइट, NH_4NO_2 —यह पदार्थ बहुत अस्थायी है। यदि अमोनियम क्लोराइड और सोडियम नाइट्राइट के विलयनों को मिलाकर गरम किया जाय तो नाइट्राइट शीघ्र विभाजित हो जाता है और नाइट्रोजन निकलता है—

$$NH_4Cl + NaNO_2 = NaCl + NH_4NO_2$$
$$= NaCl + N_2 + 2H_2O$$

पर यदि दोनों के मिले विलयन को बहुत ठंढा किया जाय, और शून्य में उड़ाया जाय तो अमोनियम नाइट्राइट के मणिभ मिलेंगे।

आर्सीनियस ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से निकली लाल गैसों को यदि अमोनिया में या ठोस अमोनियम कार्बोनेट में ठंढे तापक्रम पर शोषित किया जाय, तो भी अमोनियम नाइट्राइट बनेगा। यह विस्फोटक जलग्राही ठोस पदार्थ है।

अमोनियम नाइट्रेट, NH_4NO_3—नाइट्रिक ऐसिड और अमोनिया के योग से अथवा अमोनियम सलफेट और सोडियम नाइट्रेट की विनिमय प्रतिक्रिया से यह बनता है—

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaNO_3 = 2NH_4NO_3 + Na_2SO_4$$

इसके नीरंग मणिभ कई आकार के होते हैं। १५° पर १०० ग्राम पानी में यह १०६ ग्राम घुलता है। गरम किये जाने पर नाइट्रस ऑक्साइड देता है—

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

अमोनियम फॉसफेट—अमोनियम फॉसफेट, $(NH_4)_2HPO_4$ और $(NH_4)H_2PO_4$, शक्कर के साफ करने में और अग्निजित् (fireproof) कपड़ों के तैयार करने में प्रयुक्त होते हैं। सोडियम अमोनियम हाइड्रोजन फ़ासफेट, $Na.NH_4.H.PO_4.4H_2O$, माइक्रोकॉस्मिक लवण कहलाता है। फॉसफोरिक ऐसिड के विलयन के तीन हिस्से करते हैं। पहले हिस्से को कास्टिक सोडा से, और दूसरे को अमोनिया से शिथिल कर लेते हैं। ऐसा करने पर (१) Na_3PO_4, (२) $(NH_4)_3PO_4$ और (३) H_3PO_4 तीनों अलग अलग मिले। तीनों के विलयनों को साथ मिला कर यदि उड़ाया जाय तो माइक्रोकॉस्मिक लवण के मणिभ मिलेंगे। यह लवण ६ ग्राम अमोनियम क्लोराइड और ३६ ग्राम मामूली सोडियम फॉसफेट, Na_2HPO_4, को साथ साथ थोड़े से गरम पानी में घोलने पर भी मिलेगा। सोडियम क्लोराइड का अवक्षेप आयेगा जिसे छान कर अलग किया जा सकता है—

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaNH_4HPO_4 + NaCl$$

मेगनीशियम आदि लवणों के अवक्षेपण में इसका प्रयोग-रसायन में उपयोग होता है।

अमोनियम द्विक्रोमेट, $(NH_4)_2 Cr_2 O_7$—कैलसियम क्रोमेट में अमोनियम कार्बोनेट मिलाकर अमोनियम क्रोमेट का विलयन मिलता है—

$$CaCrO_4 + (NH_4)_2 CO_3 = (NH_4)_2 CrO_4 + CaCO_3$$

इसमें सलफ्यूरिक ऐसिड डालने पर क्रोमेट द्विक्रोमेट में परिणत हो जाता है।

$$2(NH_4)_2 CrO_4 + H_2 SO_4 = (NH_4)_2 Cr_2O_7 + (NH_4)_2 SO_4$$

यह गहरे लाल रंग का मणिभीय पदार्थ होता है। इसे गरम करने पर नाइट्रोजन निकलता है, और क्रोमिक ऑक्साइड भी। अँधेरे में गरम करने पर मणिभों में से रोशनी निकलती प्रतीत होगी।

$$(NH_4)_2 Cr_2 O_7 = N_2 + 4H_2 O + Cr_2 O_3$$

अमोनियम क्लोरेट और परक्लोरेट—अमोनियम क्लोरेट, NH_4ClO_3, प्रबल विस्फोटक है, पर परक्लोरेट, $NH_4 ClO_4$, अधिक स्थायी है। २००° तक गरम करने पर यह आग पकड़ लेता है और पीली ज्वाला निकलती है—

$$2NH_4ClO_4 = N_2 + Cl_2 + 4H_2 O + 2O_2$$

अमोनियम मॉलिबडेट, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4\ H_2O$—मॉलिबडीनम का खनिज, मालिबडनाइट, MoS_2, जब हवा में भूना जाता है, तो मॉलिबडनम त्रिऑक्साइड बनता है। इसे अमोनिया में घोल कर अमोनियम मॉलिबडेट, $(NH_4)_2 MoO_4$, बनाते हैं, पर इसके जो मणिभ जमते हैं वे अधिक संकीर्ण है, जैसा कि ऊपर दिये गये सूत्र से स्पष्ट है। नाइट्रिक ऐसिड की उपस्थिति में अमोनियम मॉलिबडेट फॉसफेटों के साथ पीला अवक्षेप देता है जो $(NH_4)_3PO_4.\ 12MoO_3.\ 2HNO_3.\ H_2 O$ का होता है। यह अवक्षेप क्षारीय विलयनों में विलेय है। आर्सीनेट के साथ भी ऐसा ही अवक्षेप आता है।

अमोनियम मूल—NH_4—गैस अमोनिया ऐसिडों के साथ जो लवण बनाती है, उन्हें लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने अमोनिया-ऐसिड योग माना था। इस आधार पर ड्यूमा (Dumas) ने अमोनियम क्लोराइड का

सूत्र $NH_3.HCl$ समझा। डेवी (Davy) ने १८०८ में यह धारणा प्रस्तुत की कि ऐसे लवणों में अमोनियम मूल, NH_4^+, रहता है जो क्षारीय मूलों के समान है।

सन् १८०८ में सीबेक (Seebeck) और बर्ज़ीलियस (Berzelius) ने सोडियम संरस (एमलगम) के समान अमोनियम संरस बनाया जिसका उल्लेख हम आरंभ में कर चुके हैं। यह संरस पानी के संसर्ग से हाइड्रोजन और अमोनिया देता है—

$$2NH_4 \rightarrow 2NH_3 + H_2$$

ऐसा मालूम होता है कि इस उपर्युक्त प्रतिक्रिया के अनुसार अमोनियम मूल का विभाजन हो गया है। डेवी ने पोटैसियम संरस और अमोनियम क्लोराइड के योग से भी अमोनियम बनाया—

$$NH_4^+ Cl + K = KCl + NH_4^+$$
$$NH_4^+ + Hg = [NH_4^+, Hg]$$

अमोनियम संरस के समान ही फाइल (Pfeil) और लिपमन (Lippman) ने चतुः मेथिल अमोनियम क्लोराइड, $N (CH_3)_4 Cl$ और पारे के साथ भी संरस तैयार किया। यह याद रखना चाहिये कि एनिलिन के लवण इस प्रकार के एमलगम नहीं देते।

सन् १९२१ में श्लूबक (Schlubach) और बेलौफ (Ballauf) ने यह देखा कि यदि द्रव अमोनिया में सोडियम का नीला विलयन द्रव अमोनिया में अमोनियम आयोडाइड के विलयन में डाला जाय तो एक नीरंग विलयन मिलता है। इन लोगों की धारणा है कि विलयन में मुक्त अमोनियम मूल (NH_4^+) है। यह—४०° के नीचे स्थायी है, पर ऊँचे तापक्रम पर हाइड्रोजन और अमोनिया में विभाजित हो जाता है।

ऋणाणु पद्धति पर अमोनियम का अणु निम्न प्रकार चित्रित किया जाता है (५ ऋणाणु नाइट्रोजन बाहरी कक्ष में, और १ ऋणाणु प्रत्येक हाइड्रोजन का) —

$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{N}: \\ \ddot{H} \end{array}$$

इस प्रकार नाइट्रोजन ऋणाणुओं का एक युग्म खाली रहता है। इस एकाकी युग्म (lone pair) से हाइड्रोजन आयन (H^+) संयुक्त होकर अमोनियम मूल बनता है—

$$\begin{matrix} H \\ H:\ddot{N}: \\ \ddot{H} \end{matrix} + H^+ \rightarrow \left[\begin{matrix} H \\ H:\ddot{N}:H \\ \ddot{H} \end{matrix} \right]^+$$

हाइड्रोजन आयन की धनात्मक एकसंयोज्यकता अमोनियम मूल को प्राप्त होती है। सम्पूर्ण मूल को चतुष्फलक (tetrahedron) समझा जा सकता है जिसके चारो कोनों पर चार हाइड्रोजन हैं और नाइट्रोजन केन्द्र में है, यदि चारों हाइड्रोजन चार भिन्न मूलों द्वारा स्थापित कर दिये जांय तो सम्पूर्ण अणु असमसंगतिक (assymetric) हो जाता है और ध्रुवन घूर्णत्व (optical activity) प्रदर्शित करेगा। मिल्स (Mills) और वैरेन (Warren) ने N ($र_1, र_2, र_3, र_4$) य की भाँति के जो यौगिक बनाये हैं वे इसी प्रकार के है।

प्रश्न

१. क्षारीय तत्त्व कौन कौन से हैं? लीथियम अपने समूह के अन्य तत्त्वों से किस बात में भिन्न है?

२. अयस्क या खनिजों से लीथियम धातु कैसे तैयार करोगे?

३. कास्टिक सोडा बनाने की विधियाँ लिखो।

४. सोडियम बनाने की कास्टनर विधि क्या है? इस धातु के मुख्य गुण लिखो और बताओ कि इसके उपयोग क्या क्या हैं? (पंजाब १९२२)

५. क्रोमियम खनिजों से पोटैसियम द्विक्रोमेट कैसे तैयार किया जाता है? इस पदार्थ का प्रयोगशालाओं में क्या उपयोग होता है? (प्रयाग १९३७, १९४०)

६. सोडियम थायोसलफेट के बनाने की विधि, उसके गुण एवं उसके उपयोगों का हाल लिखो।

७. अमोनियम सायनेट कैसे बनायेंगे? इससे यूरिया कैसे बनता है?

८. पोटैसियम लवण बहुधा किन पदार्थों से तैयार किये जाते हैं? पोटैसियम कार्बोनेट, कास्टिक पोटाश और पोटैसियम नाइट्रेट व्यापारिक मात्रा में कैसे तैयार करते हैं? (पंजाब १६२४)

६. सोडियम कार्बोनेट बनाने की सौलवे-अमोनिया-सोडा विधि क्या है?

१०. $KClO$, $KClO_3$ और K_2PtCl_6 कैसे बनाओगे? पूरे समीकरण लिखो।

११. सोडियम बाइकार्बोनेट, लीथियम बाइकार्बोनेट और मेगनीशियम बाइकार्बोनेट की तुलना करो।

१२. अमोनियम सलफाइड कैसे बनाओगे? पीला अमोनियम सलफाइड क्या है? इसका विश्लेषण-रसायन में क्या उपयोग है?

१३. क्षार तत्त्व अच्छे अपचायक हैं? इसके उदाहरण दो।

अध्याय १०

प्रथम समूह के तत्व (२)—ताँबा, चाँदी, सोना

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग के प्रथम समूह के ख-उपसमूह में तीन तत्त्व हैं—ताँबा, चाँदी और सोना। ये तीनों तत्त्व तीन बृहत् श्रेणियों के सदस्य हैं। इन्हें ८ वें समूह के त्रिक् तत्त्वों के साथ सम्वन्वित समझना चाहिये—ताँबे के पूर्व का तत्त्व ८ वें समूह का निकेल है, चाँदी के पूर्व का तत्त्व पैलेडियम है और सोने के पूर्व का प्लैटिनम है। यह स्पष्ट है कि ताँबे के गुण निकेल से, चाँदी के पैलेडियम से और सोने के प्लैटिनम से बहुत मिलते जुलते हैं—

८ वाँ समूह			१ ले समूह का ख-उपसमूह
लोहा,	कोबल्ट,	निकेल	ताँबा
२६	२७	२८	२९
रुथेनियम,	रोडियम,	पैलेडियम	चाँदी
४४	४५	४६	४७
ऑसमियम,	इरीडियम,	प्लैटिनम	सोना
७६	७७	७८	७९

पहले समूह के क्षार तत्त्वों के पूर्व संविभाग में शून्य समूह की गैसें थीं, पर ख-उपसमूह के तत्त्वों के पूर्व ८वें समूह की धातुयें हैं। इससे स्पष्ट है कि क-उपसमूह और ख-उपसमूह के तत्त्वों में कितना अन्तर होगा।

ख-उपसमूह के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम—क-उपसमूह और ख-उपसमूह के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम भिन्न-भिन्न है, यह बात गत अध्याय में स्पष्ट की जा चुकी है। हम ताँबे, चाँदी और सोने के उपक्रम को यहाँ देंगे—

Cu—ताँबा (२९)—$१s^{२}$, $२s^{२}$, $२p^{६}$, $३s^{२}$, $३p^{६}$, $३d^{१०}$, ४s (क्यूप्रस)

या ...$१s^{२}$, $२s^{२}$, $२p^{६}$, $३s^{२}$, $३p^{६}$, $३d^{९}$, $४s^{२}$ (क्यूप्रिक)

Ag—चाँदी (४७)—$१s^{२}$, $२s^{२}$, $२p^{६}$, $३s^{२}$, $३p^{६}$, $३d^{१०}$, $४s^{२}$, $४p^{६}$, $४d^{१०}$, ५s

Au—सोना (७९)—$१s^{२}$, $२s^{२}$, $२p^{६}$, $३s^{२}$, $३p^{६}$, $३d^{१०}$, $४s^{२}$, $४p^{६}$, $४d^{१०}$, $४f^{१४}$, $५s^{२}$, $५p^{६}$, $५d^{१०}$; ६s (औरस)

या—$१s^{२}$, $२s^{२}$, $२p^{६}$, $३s^{२}$, $३p^{६}$, $३p^{१०}$, $४s^{२}$, $४p^{६}$, $४d^{१०}$, $४f^{१४}$, $५s^{२}$, $५p^{६}$, $५d^{८}$, $६s^{२}$, ६p (औरिक)

ताँबे के यौगिक क्यूप्रस और क्यूप्रिक होते हैं जिनमें ताँबे की संयोज्यता क्रमशः १ या २ है; सोने के यौगिक भी औरस और औरिक हैं, और इनकी संयोज्यता क्रमशः १ और ३ है। यहाँ ऋणाणु उपक्रम जो दिया गया है, वह दोनों प्रकार की संयोज्यताओं के आधार पर है। ताँबे और निकेल के उपक्रमों की तुलना के लिये हम निकेल का ऋणाणु-उपक्रम भी नीचे देते हैं—

Ni—निकेल (२८)—१s², २s², २p⁶, ३s², ३p⁶, ३d⁹, ४s (निकेलस)

या ...१s², २s², २p⁶, ३s², ३p⁶, ३d⁸, ४s² (निकेलिक)

इन उपक्रमों से स्पष्ट है कि निकेल के ३d कक्ष में एक और ऋणाणु जोड़ देने से ताँबे के परमाणु का कक्ष तैयार हो जाता है। संविभाग में २१ वें तत्त्व स्कैंडियम से लेकर २८ वें तत्त्व निकेल तक, सब में बाहरी उपक्रम ३dय 4s अथवा ३dय-१ 4s² है, यही उपक्रम ताँबे का भी है। इस समूह के तत्त्वों की विशेषता है कि उनकी संयोज्यता परिवर्तनशील है—१ या ३, और ताँबे में १ या २। निकेल के यौगिकों के समान ताँबे के यौगिक भी रंगीन होते है—इनमें नीला या कुछ हरा रंग होता है।

निकेलस यौगिक जैसे $NiCl_2$ आयनीकरण के बाद, Ni^{++}, देते हैं, जिनके बाह्यतम कक्ष में ३d⁸ ऋणाणु हैं। यह संख्या आर्गन की ३d¹⁰ संख्या से भिन्न है, अतः निकेलस के यौगिक अनुचुम्बकीय (paramagnetic) हैं। क्यूप्रस यौगिक में जैसे CuCl में, Cu^{+} के बाह्यतम कक्ष में, ३d¹⁰ ऋणाणु हैं जो आर्गन के समान हैं। अतः क्यूप्रस यौगिक प्रतिचुम्बकीयता (diamagnetism) प्रदर्शित करते हैं। पर क्यूप्रिक आयन, Cu^{++}, के बाह्यतम कक्ष में ३d⁹ ऋणाणु हैं, अतः इसमें निकेलस यौगिकों के समान अनुचुम्बकीयता है।

ताँबे के समूह के तत्त्वों की विशेषतायें—जैसा कहा जा चुका है, ताँबे की दो भिन्न संयोज्यतायें हैं, १ और २ (३d¹⁰ ४s → ३d¹⁰; और ३d⁹, ४s² → ३d⁹)। इनमें क्रमशः १ और २ ऋणाणु पृथक् हो जाते हैं। इस प्रकार के यौगिक क्यूप्रस और क्यूप्रिक कहलाते हैं। पर क्यूप्रस आयन क्यूप्रिक बनने की चेष्टा करती रहती है, और कुछ ताम्र धातु बन जाती है—

$$2Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{++} + Cu$$

अतः बहुत घुलने वाले क्यूप्रस लवण अस्थायी होते हैं जैसे क्यूप्रस सलफेट, फ्लोराइड या नाइट्रेट। ये शीघ्र विभाजित होकर क्यूप्रिक लवण और ताँबा धातु देते हैं—

$$Cu_2\,SO_4 = CuSO_4 + Cu$$
$$Cu_2\,(NO_3)_2 = Cu\,(NO_3)_2 + Cu$$

अतः यह स्पष्ट है कि क्यूप्रस श्रेणी के वे ही लवण स्थायी होंगे जिनकी विलेयता बहुत कम हो जैसे क्यूप्रस क्लोराइड, क्यूप्रस आयोडाइड या क्यूप्रस सायनाइड अथवा इसी कारण क्यूप्रस लवण बहुत शीघ्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, हाइड्रोसायनिक ऐसिड या अमोनियम हाइड्रौक्साइड में घुल कर संकीर्ण आयन बनाते हैं।

चाँदी के यौगिक बहुधा एक-संयोज्यक होते हैं और अधिक संयोज्यता नहीं प्रकट करते। अपवाद रूप से ही सिलवर परौक्साइड, AgO, और आर्जेंटिक नाइट्रेट (ओज़ोन और सिलवर नाइट्रेट के नाइट्रिक ऐसिड की उपस्थिति में योग करने से)—$Ag\ (NO_3)_2$—पाये गये हैं। आर्जेंटिक फ्लोराइड, AgF_2, और कुछ सवर्ग यौगिक, जैसे $[Ag\,(py)_4]\,(NO_3)_2$ पाये गये हैं जिनमें चाँदी की संयोज्यता २ है—(py से अभिप्राय पिरीडिन से है)।

सोने की संयोज्यता १ और ३ है। विलेय औरस यौगिक औरस आयन, Au^+ (५d¹⁰, ६s → ५d¹⁰) देते हैं, ये अस्थायी हैं और शीघ्र औरिक आयन और स्वर्ण धातु में परिणत हो जाते हैं—

$$3Au^+ \rightleftharpoons 2Au + Au^{+++}$$

इस प्रकार गरम पानी के योग से औरस क्लोराइड सोना और औरिक क्लोराइड देता है—

$$3AuCl = 2Au + AuCl_3$$

सोने के भी अनेक संकीर्ण यौगिक बनते हैं। इस बात में ये यौगिक प्लैटिनम यौगिकों के समान हैं। औरिक क्लोराइड या क्लोर-औरिक ऐसिड प्लैटिनिक क्लोराइड या क्लोरप्लैटिनिक ऐसिड के समान है। दोनों एमिनों के योग से मणिभीय पदार्थ देते हैं।

क-उपसमूह और ख-उपसमूह के तत्त्वों की तुलना—गत अध्याय में भी यह बात स्पष्ट की जा चुकी है कि क्षार तत्त्वों में ताँबा समूह के तत्त्वों से अधिक भिन्नता है। फिर भी यह स्पष्ट है कि यदि दूसरे समूह के ख-उपसमूह के तत्त्वों, जस्ता, कैडमियम और पारे को दूसरे समूह में रक्खा जा सकता है, तो ताँबा, चाँदी और सोने को पहले समूह में ही स्थान मिलना चाहिये।

क–उपसमूह क्षार तत्त्व	ख–उपसमूह ताँबा, चाँदी, सोना
समानतायें	
१. न्यूनतम संयोज्यता १ है।	न्यूनतम संयोज्यता १ है, चाँदी तो निश्चयात्मक रूप से १ संयोज्यता के स्थायी यौगिक देती है।
२. घ$_2$ SO_4. $Al_2(SO_4)_3$. $24H_2O$ की भाँति की फिटकरियाँ बनती हैं।	Ag_2SO_4. $Al_2(SO_4)_3$. $24H_2O$ पोटाश फिटकरी के समान ही है।
३. तत्त्वों में प्रबल क्षारता है।	Ag_2O में भी थोड़ी सी क्षारता है।
भिन्नतायें	
१. ये तत्त्व मुक्त रूप में प्रकृति में नहीं मिलते।	ये तत्त्व मुक्त रूप में भी प्रकृति में पाये जाते हैं।
२. तत्त्व बड़े क्रियाशील हैं, अंतिम तत्त्व सीज़ियम सब से अधिक क्रियाशील है।	ये तत्त्व शीघ्र क्रिया नहीं करते। अन्तिम तत्त्व स्वर्ण सब से कम क्रियाशील है।
३. इनके ऑक्साइड प्रबल क्षार देते हैं, और पानी में विलेय हैं।	ये ऑक्साइड क्षारीय विलयन नहीं देते। ऑक्साइड बहुत कम घुलते हैं।
४. ये तत्त्व पानी, अम्ल और हवा के साथ विस्फोट-पूर्वक प्रतिक्रिया करते हैं।	ताँबे पर इनका धीरे धीरे प्रभाव होता है, चाँदी पर और भी धीरे और सोने पर प्रभाव नहीं होता।
५. हल्के और नरम हैं और तार अच्छे नहीं खिंच सकते।	भारी, कठोर, और ऐसे हैं कि तार खिंच सकते हैं। घनवर्धनीय भी हैं। इसीलिये धातुओं के व्यवसाय में बहुत काम आते हैं।
६. ये तत्त्व संकीर्ण यौगिक नहीं बनाते।	ये तत्त्व बहुधा संकीर्ण आयनों के भाग बन जाते हैं—$Cu(NH_3)_4^{++}$, $Ag(CN)_2^-$ और $[AuCl_4]^-$ आदि।
७. इन तत्त्वों की लवणों में संयोज्यता बहुधा १ होती है। विद्युत् धनात्मकता अधिक है। $Li < Na < K < Ru < Cs$	इनकी संयोज्यतायें भिन्न भिन्न होती हैं—१, २ और ३। विद्युत् धनात्मकता हाइड्रोजन से कम है। $Cu < Ag < Au$.

ताँबे के समूह के तत्त्व—ताँबे के तत्त्वों का पारस्परिक सम्बन्ध भी क्रमशः परिवर्त्तित होता जाता है। इसके भौतिक गुण नीचे की सारणी में दिये जाते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
२६	ताँबा	Cu	६३·५७	८·६३	१०८५°	२३१०°	०·०६३६
४७	चाँदी	Ag	१०७·८८	१०·५	६६२°	१६५५°	०·०५६
७६	सोना	Au	१६७·२	१६·३२	१०६३°	२५३०°	०·०३०२

इस सारणी में दिये गये अंकों से स्पष्ट है कि ज्यों ज्यों परमाणु-भार बढ़ता जाता है, धातु का घनत्व भी क्रमशः बढ़ता जाता है, पर आपेक्षिक ताप क्रमशः घटता जाता है। द्रवणांकों और क्वथनांकों में कोई निश्चित क्रम दिखायी नहीं देता।

ताँबे की अपेक्षा चाँदी अधिक राजसी है, और सोना तो बहुत ही राजसी धातु है। ताँबे की घनवर्धनीयता और तन्यता चाँदी और सोने की तुलना में कम है। ताँबे पर हलके और सान्द्र दोनों प्रकार के अम्लों का शीघ्र प्रभाव पड़ता है—दही और साधारण खटाई से ही ताँबे के बर्तन हरे या नीले पड़ जाते हैं, पर चाँदी पर प्रभाव बहुत धीरे धीरे होता है और सोना तो केवल अम्लराज (aqua regia) में या उन विलयनों में जिनमें नवजात क्लोरीन हो, घुलता है। ताँबे के लवण ताम्रस और ताम्रिक होते हैं जिनमें संयोज्यता १ और २ होती है। चाँदी के लवणों में संयोज्यता अधिकतर १ ही देखने में आती है। सोने के दो क्लोराइड होते हैं—$AuCl$ और $AuCl_3$ जिनकी संयोज्यतायें १ और ३ हैं। ये क्लोराइड अधिकतर संकीर्ण रूप में रहते हैं—क्लोरऔरस ऐसिड, $HAuCl_2$ और क्लोरऔरिक ऐसिड, $HAuCl_4$। स्पष्टतः जितने यौगिक ताँबे के पाये जाते हैं, उतने चाँदी और सोने के नहीं। सोने के तो थोड़े से ही उल्लेखनीय यौगिक हैं।

ताँबा या ताम्र, कॉपर (Cu)

[Copper]

अति प्राचीन समय से मनुष्य ताँबे से परिचित रहा है। ताँबे के बहुत पुराने सिक्के हमारे देश में मिलते हैं। ताँबे के खनिजों से ताँबा आसानी से निकाला जा सकता है, इसी लिये सभ्यता के आरम्भ से ही हमें इस धातु से परिचय रहा है। चाँदी और सोना भी खनिज पदार्थों से आसानी से निकाले जा सकते है। प्रकृति में ये मुक्त अवस्था में भी पाये जाते हैं। इस दृष्टि से ताँबा, चाँदी और सोना सभी सभ्य जातियों के सिक्कों में काम आते रहे हैं। यह अद्भुत बात है कि सिक्कों की ये तीनों धातुयें मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में एक ही उपसमूह में स्थान पा रही हैं। पुरानी विधि ताँबा प्राप्त करने की बड़ी आसान थी—मैलेकाइट नामक हरे अयस्क की ढेरी कोयले के साथ लगाते थे और गरम कर देते थे। ऐसा करने पर ताँबा प्राप्त हो जाता था—

$$CuCO_3 = CuO + CO_2$$
$$2CuO + C = 2Cu + CO_2$$

गला हुआ ताँबा भी बह कर नीचे आ जाता था।

ताँबे के अयस्क और खनिज—कुछ दिनों पूर्व तक दक्षिण भारत, राजपूताने और हिमालय के बहुत से स्थलों (कूलू, गढ़वाल, नैपाल, सिकिम, भूटान) में ताँबे की भट्ठियाँ काम करती रही हैं। सिंहभूमि प्रान्त में ८० मील लंबी ताँबे के अयस्क की एक श्रेणी है। धारवार में भी थोड़ा सा ताँबा होता है। सिंहभूमि में सन् १९२० से कारडोबा कॉपर कम्पनी ने मैलेकाइट और क्यूप्राइट, Cu_2O, अयस्कों से ताँबा निकालना आरम्भ किया। सन् १९१४ में ६३०० दीर्घटन ताँबा बनाया गया।

ताँबे के मुख्य अयस्क या खनिज निम्न हैं—

(१) **चैलकोपाइराइट या कॉपर पाइराइटीज़** (ताम्र माक्षिक) —Cu_2S, Fe_2S_3, या $CuFeS_2$.

(२) **मैलेकाइट**, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$

(३) **ऐज़्यूराइट**, $2CuCO_3 . Cu (OH)$

(४) **ऐटेकेमाइट**, $Cu_2 . 3Cu (OH)_2$

(५) **बोर्नाइट**, $Cu_2S . CuS . FeS$

धातुकर्म

खानों से निकली कच्ची धातु में बहुत से ऐसे पदार्थ भी मिले रहते हैं जो वस्तुतः ताँबे के खनिज नहीं हैं। इन पदार्थों को यथाशक्ति अलग कर देना आवश्यक है। इस प्रतिक्रिया को अयस्क की दरेसी या अयस्क का मूल शोधन (ore dressing) कहते हैं। ताँबे के अयस्क कुछ उपचित या ऑक्सीकृत अवस्था में मिलते हैं—ये ऑक्साइड अयस्क सापेक्षतः हलके होते हैं और सलफाइड अयस्क इतने भंगुर होते हैं, कि आर्द्र विधियों (wet method) द्वारा अयस्क का मूल शोधन कठिन हो जाता है, और बहुत सा अयस्क व्यर्थ फिंक जाता है। सलफाइड अयस्कों के साथ प्लावन विधियां (flotation) सफल रही हैं। इस प्लावन विधि में अयस्क को महीन पीसा जाता है और फिर पानी में छोड़ा जाता है। इस पानी में थोड़ा सा तेल (तारपीन का) और थोड़ा सा सोडियम कार्बोनेट छोड़ देते हैं। फिर हवा के प्रवाह से ज़ोरों से खलभलाते हैं। ऐसा करने पर अयस्क का पथरीला भाग तो नीचे बैठ जाता है और शुद्ध अयस्क फेन के साथ ऊपर उठ आता है।

ताँबा निकालने की आर्द्र विधियां—इन आर्द्र विधियों में धातु के अयस्क को किसी विलेय लवण में परिवर्त्तित करते हैं। और फिर विलयन में लोहा छोड़ कर और विलयन के विद्युत्-विच्छेदन से ताँबा धातु प्राप्त करते हैं।

(१) **सलफ़ेट-जारण विधि** (Sulphate Roasting)—अयस्क को दीपक-भट्टी (reverberatory furnace) में न्यून तापक्रम पर सावधानी से तपाया जाता है। ऐसा करने पर ताम्र सलफाइड सलफेट में परिणत हो जाता है—

$$Cu_2S + 5O = CuSO_4 + CuO$$

अयस्क में थोड़ा सा लोह माक्षिक भी मिला होता है। जारण करते समय यह पहले तो सलफेट में परिणत होता है जो फिर गन्धक त्रिऑक्साइड गैस देता है। यह गैस भी ताम्र के ऑक्साइड को सलफेट में परिणत करने में सहायक होती है—

$$FeS_2 + 6O = FeSO_4 + SO_2$$

$$2FeSO_4 + O = Fe_2O_3 + 2SO_3$$

$$CuO + SO_3 = CuSO_4$$

बात यह है कि फेरस सलफेट की अपेक्षा ताम्र सलफेट अधिक ऊँचे तापक्रम पर विभाजित होता है।

इस प्रकार जारण द्वारा जो ताम्र सलफेट बना उसे हौज़ों में घोल लिया जाता है और फिर इसमें लोहे के छीलन या छीजन (scraps.) डाल कर ताँबा अवक्षिप्त कर लिया जाता है—

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

(२) क्लोराइड-जारण विधि (Chloridising Roasting)— ताम्र लोहमाक्षिक (pyrites) में सैंधा नमक मिलाते हैं, और फिर जारण करते हैं। ऐसा करने पर ताम्र माक्षिक पहले तो ताम्र सलफेट में परिणत होता है, पर तत्काल ही इसका क्लोराइड बन जाता है—

चित्र ५७—ताँबा तैयार करने की क्षेपक भट्टी

$$Cu_2S + 5O = CuSO_4 + CuO$$

$$CuSO_4 + 2NaCl = CuCl_2 + Na_2SO_4$$

अथवा—

$$Cu_2S + 2NaCl + 5O = CuCl_2 + CuO \; Na_2SO_4$$

साथ में जो ताम्र का ऑक्साइड बनता है वह भी लोहे के माक्षिक के जारण से निकले हुये गन्धक त्रिऑक्साइड द्वारा ताम्र के सलफेट में परिणत हो जाता है जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है।

इस प्रकार ताम्र के क्लोराइड का जो विलयन मिलता है उसमें लोहे का छीजन डाल कर पूर्ववत् ताँबा प्राप्त कर लेते हैं।

(३) रिओ टिंटो विधि (Rio Tinto)—इस विधि में १ लाख टन माक्षिक का ढेर हौज़ों में हवा और पानी में खुला पड़ा रहता है। बहुत दिनों पड़े रहने पर सलफाइड अयस्क सलफेट में परिणत हो जाता है। लोह सलफेट और सलफ्यूरिक ऐसिड भी साथ साथ बनता है। इन हौज़ों से बहे पानी का रंग पीत-हरित होता है। इस पानी में ही यदि लोहे का छीजन छोड़ दिया जाय तो ताँबा अवक्षिप्त हो जायगा।

(४) गन्धक के तेज़ाब से भिगो कर या तर कर (Bathing process)—इस विधि में जिन हौज़ों का व्यवहार किया जाता है वे सीमेंट-कंकरीट के बने होते हैं और उनके पेंदे काठ के होते हैं। यहाँ माक्षिक के ढेरों को सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ तर किया जाता है। इस प्रकार ताम्र के सल्फेट का विलयन मिलता है। इसके विलयन का विद्युत् विच्छेदन करने पर ताँबा मिलता है—

$$H_2SO_4 + O_2 \uparrow \leftarrow SO_4 \leftarrow SO_4^{--} \leftarrow CuSO_4 \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu$$

H_2O —ऋ (ऐनोड पर)   +ऋ (कैथोड पर)

(५) सलफाइड अयस्क को फेरिक क्लोराइड, फेरिक सलफेट या क्यूप्रिक क्लोराइड से प्रतिकृत करके—यह देखा गया है कि ताम्र के सलफाइड अयस्क इन रसों के योग से निम्न पदार्थ देते हैं—

$$Cu_2S + 4FeCl_3 = 4FeCl_2 + 2CuCl_2 + S$$
$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 4FeSO_4 + 2CuSO_4 + S$$
$$Cu_2S + 2CuCl_2 = 2Cu_2Cl_2 + S$$

तीसरी प्रतिक्रिया में जो अविलेय क्यूप्रस क्लोराइड बनता है, वह लोहे के क्लोराइड और क्यूप्रिक क्लोराइड के आधिक्य की विद्यमानता में घुल जाता है। इस प्रकार प्राप्त विलयनों में से ताँबा धातु पूर्ववत् प्राप्त की जा सकती है।

ताँबे के निष्कर्ष की शुष्क विधियाँ—अयस्क से ताँबा निकालने की पुरानी विधि "वेल्श-विधि" (Welsh Process) थी। उसमें निम्न क्रियायें होती थीं—(१) अयस्क के मूल शोधन के अनन्तर इसका निस्तापन (calcination), (२) निस्तप्त पदार्थ को जारित अयस्क और गल्य[१] (slag) के साथ गलाते हैं, (३) इस प्रतिक्रिया में जो

१, गल्य (slag)—धातु निष्कर्षण प्रतिक्रिया में धातुओं के साथ सिलिका संयुक्त हो कर जो गलनशील सिलिकेट बनाता है (यह बह कर नीचे चला आता है), उसे गल्य कहते हैं।

कुधातु[२] (regulus) मिलती है, उसका फिर निस्तापन करते हैं। (४) निस्तप्त कुधातु को गल्य के साथ फिर गलाते हैं, (५) कुधातु का फिर जारण करते और इसे गलाते हैं। इस प्रकार फफोलेदार ताँबा (blister copper) मिलता है; और अन्त में (६) इस ताँबे का अन्तिम शोधन (refining) और दृढीकरण (toughening) करते हैं।

आज कल की विधि का भी सार यही है। केवल यह प्रयत्न किया जाता है कि ये ६ क्रियायें, अलग अलग न करके, जितनी साथ की जा सकें उतना अच्छा है। ऐसा करने से ईंधन का खर्चा बच जाता है और अयस्क की बहुत सी मात्रा एक बार में काम आ सकती है।

आज कल की विधि के निम्न अंग हैं—(१) सलफाइड अयस्कों का प्रारम्भिक जारण, जिससे सलफाइड सलफेट में परिणत हो जाय, और जो गन्धक का आधिक्य हो, वह उड़ जाय। (२) वात (blast) भट्टी में अथवा बड़ी क्षेपक भट्टियों में इस पदार्थ को गला कर कुधातु (matte or regulus) बनाना। (३) कुधातु की बेसीमरीकरण (bessemerising) क्रिया करना जिससे यह फफोलेदार ताँबा बन जाय और अन्त में (४) इस ताँबे को विद्युत् विच्छेदीय विधि से अथवा आग्नेय विधि से संशोधित कर लेना।

वेल्श विधि—इस विधि में बार बार क्रम से निस्तापन करते हैं और गलाते हैं। पहला निस्तापन क्षेपक भट्टी में किया जाता है, तापक्रम यथाशक्य नीचा ही रखते हैं। ऐसा करने से आधा गन्धक तो गन्धक द्विऑक्साइड होकर उड़ जाता है, और आर्सेनिक भी As_4O_6 के रूप में उड़ जाता है। लोहे और ताँबे का आंशिक उपचयन हो जाता है—

$$Cu_2S + 3O = Cu_2O + SO_2$$
$$Fe_2S_3 + 9O = Fe_2O_3 + 3SO_2$$
$$FeS_2 + O_2 = FeS + SO_2$$

जारित अयस्क (६३%) में फिर १२% उपचित अयस्क और २५% बालू मिलाते हैं। उसी क्षेपक भट्टी में तापक्रम ऊँचा करके इस मिश्रण को गलाया जाता है। इस अवस्था में ताँबे का ऑक्साइड शेष बचे लोहे के सलफाइड से प्रतिक्रिया करता है और ऐसा होने पर ताँबे का सलफाइड लोहे

---

२. कुधातु या रेगुलस उस धातु का नाम है जिसमें कुछ मूल अशुद्धियाँ इतनी क्रिया के बाद भी मिली रह जाती हैं।

के ऑक्साइड में परिणत हो जाता है। यह लोहे का ऑक्साइड द्रुपक भट्टी की तलहटी में पड़ी बालू से संयुक्त होकर गल्य बनाता है।

$$2Cu_2O + 2FeS + SiO_2 = 2Cu_2S + 2FeO.SiO_2$$

यह गल्य गले हुए रूप में कुधातु के पृष्ठ पर आ जाता है और भट्टी में उस स्थल पर एक छेद होता है। वहाँ से वह अलग बहा लिया जाता है। (कृत्रिम विधि से बनाये गये लोहे और ताँबे के सलफाइडों के इस मिश्रण को "कुधातु"—regulus वा matte—कहते हैं)। इस अवस्था में बनी कुधातु में ताँबे का सलफ़ाइड होता है। गलने पर यह कुधातु भट्टी की तलहटी में निचला स्तर बनाती है, गल्य इसके ऊपर तैरता है। कुधातु में ३५% ताँबा, ३०% लोहा, २८% गन्धक और कुछ अशुद्धियाँ As, Bi, Sb, Pb, Co, Ni, और Sn की होती हैं। इस कुधातु को "**मोटी धातु**" (coarse metal) भी कहते हैं।

यह विधि फिर दोहरायी जाती है। अर्थात् कुधातु का फिर निस्तापन करते और बालू के साथ गलाते हैं। इस बार ६५-८०% जारित कुधातु को ३५-२०% बालू के साथ मिलाते हैं। यह प्रतिक्रिया तब तक दोहराते हैं, जब तक लोह सिलिकेट बन कर बिलकुल अलग न हो जाय। इस प्रकार जो पदार्थ मिलता है उसे "**महीन धातु**" (fine metal) कहते हैं। इसका नाम **नील धातु** या **श्वेत धातु** भी है—जैसा रंग हो वैसा नाम। यह लगभग शुद्ध क्यूप्रस सलफ़ाइड, Cu_2S, होती है जिसमें ७८% ताँबा होता है; और यह ढोके (pigs) के रूप में इकट्ठा कर ली जाती है।

"महीन धातु" के ढोकों को जारक भट्टी के फर्श पर रखते हैं। भट्टी में इस के निकट हवा आने के लिये छेद बने होते हैं। तापक्रम का ऐसा नियंत्रण रखते हैं कि ८ घंटे के लगभग में पदार्थ पिघले। इस अवस्था में ताम्र के सलफाइड का अच्छी तरह उपचयन हो जाता है—

$$Cu_2S + 3O = Cu_2O + SO_2$$

यह ऑक्साइड फिर अप्रभावित सलफाइड के साथ प्रतिक्रिया करता है, और ऐसा करने पर ताँबा धातु बनती है जो नीचे बैठ जाती है—

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$$

धातु को बालू के साँचों में चुआ लेते हैं। धातु में से होकर गन्धक द्विऑक्साइड की जो गैसें निकलती हैं, उनके कारण इसमें फफोले पड़ जाते हैं। अतः इस प्रकार बनी धातु को **फफोलेदार ताँबा** कहते हैं।

आग्नेय विधि से संशोधन—फफोलेदार ताँबा शुष्क और अवनवर्धनीय होता है। इसमें ९८% ताँबा होता है। इसका अब अन्तिम संशोधन करते हैं, और फिर दृढीकरण किया जाता है। संशोधक भट्टी में भूमि बालू की होती है। ६-१० टन तक फफोलेदार ताँबे के ढोके भूमि पर रक्खे जाते हैं, और इन्हें धीरे धीरे पिघलाया जाता है। इस अवस्था में भी १-२% गल्य धातु में मिला रह जाता है जो पिघले ताँबे के ऊपर मैल के रूप में तैरता है, इसे काँछ कर अलग कर देते हैं। पिघले ताँबे को १२००° के तापक्रम पर हवा में कई घंटे तक उघरा रखते हैं,—ऐसा करने पर इसकी अशुद्धियों का (आर्सेनिक, गन्धक, लोहा, वंग, निकेल, सीसा आदि का) सापेक्षतः शीघ्र उपचयन हो जाता है। इनके ऑक्साइड अलग कर दिये जाते हैं, यदि इस अवस्था में थोड़ा सा सोडा डाल दिया जाय, तो सफाई और आसानी से हो जाती है। ताँबे को गरम करके इस प्रकार शोधने की विधि को आग्नेय विधि कहते हैं।

वेल्श विधि

सलफाइड अयस्क
↓
SO_2, As_4O_6 ← निस्तापन
| उपचित अयस्क, Cu_2O, और बालू
↓ के साथ गला कर

कुधातु (३५% ताँबा) ("मोटी धातु")	गल्य लोहे का सिलिकेट

|
SO_2 ← निस्तापन
| बालू के साथ गलाना

कुधातु "महीन धातु"—Cu_2S ७८% ताँबा	गल्य लोहे का सिलिकेट

| जारक भट्टी में हवा के साथ उपचयन
SO_2 ← फफोलेदार ताँबा
९८% ताँबा, २% अन्य धातु
| शोधन भट्टी में १२००° पर गला कर
| और अशुद्धियां काँछ कर
शोधित ताँबा

आधुनिक विधि—आज कल की विधि के ४ अंग ये हैं—(१) प्रारम्भिक जारण, (२) कुधातु के लिये गलाना, (३) फफोलेदार ताँबा प्राप्त करने के लिये कुधातु का बेसीमरीकरण, (४) अन्तिम संशोधन।

इस विधि में मुख्य सावधानी इस बात की रखनी पड़ती है कि गन्धक का अनुपात ठीक रहे, इस अनुपात पर कुधातु (अर्थात् ताँबे और लोहे के सलफाइडों का कृत्रिम विधि से तैयार किया गया मिश्रण) बनने की मात्रा निर्भर रहती है। गन्धक के जलने से जो गरमी पैदा होती है, उतने से ही पदार्थ (कुधातु और गल्य) गल जाते हैं। आज कल की विधि में निस्तापन और गलाना एक ही भट्टी में किया जाता है।

विधि इस प्रकार है—भट्टी में लकड़ी जलाते हैं, और फिर इसमें अयस्क डालते हैं, हवा (वात) का प्रवाह अच्छी तरह होने देते हैं। गन्धक जलने लगता है और इसी भट्टी में निस्तापन और गलना दोनों होते हैं। गलने की गति कितनी है, इस आधार पर ही सान्द्रता निर्भर है। अगर पदार्थ बहुत शीघ्र गलाये जायंगे, तो लोहे का उपचयन ठीक न होगा; और वह कम न किया जा सकेगा। फलतः "कुधातु" में ताँबा कम अनुपात में होगा। इस भट्टी में कुधातु बनती है और गल्य। कुधातु में २५% ताँबा होता है और गल्य में फेरस सिलिकेट होता है। भट्टी में हवा के प्रवाह का दाब ४ पौंड रक्खा जाता है।

बेसीमरीकरण द्वारा कुधातु से ताँबा निकालना—कुधातु से ताँबा प्राप्त करने की विधि का नाम बेसीमरीकरण है; क्योंकि यह क्रिया बेसीमर के बनाये गये परिवर्त्तक (converter) में की जाती है। वह परिवर्त्तक इस्पात बनाने के बेसीमर परिवर्त्तकों के समान ही होते हैं, अन्तर केवल यह है कि इनके वात-मुख (tuyer) पेंदे में नहीं, बल्कि पेंदे से ऊपर दीवार में लगे होते हैं। वात-मुखों में होकर हवा अन्दर जाया करती है। जो धातु बनती है, वह वात-मुख के कक्ष के नीचे गिर जाती है, और इस प्रकार इन मुखों से आई हुई हवा से होने वाले उपचयन या ऑक्सीकरण से धातु बची रहती है। पिघली हुई कुधातु में होकर हवा प्रवाहित होती रहती है, यही बेसीमरीकरण की विशेषता है। इस प्रतिक्रिया में लोहा और गन्धक दोनों अलग हो जाते हैं। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

(१) ताँबे के सलफाइड के उपचयन से गन्धक द्विऑक्साइड गैस बनती है, जो उड़ जाती है—

$$Cu_2S + 3O = Cu_2O + SO_2$$

(२) फिर ताँबे का ऑक्साइड लोहे के सलफाइड से प्रतिकृत होता है—

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$$

(३) लोहे का यह ऑक्साइड बालू से संयुक्त होकर गल्य बना देता है—

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

(४) यह गल्य अलग कर लिया जाता है। ताँबे के सलफाइड और ऑक्साइड दोनों प्रतिक्रिया करके ताँबा धातु देते हैं।

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$$

गन्धक द्विऑक्साइड गैस गले हुये ताँबे में से होकर फूटफूट कर ऊपर निकलती है, जिससे ताँबे में फफोले पड़ जाते हैं। इसी लिये इस ताँबे को **फफोलेदार ताँबा** कहते हैं। आग्नेय विधि से जिसका पीछे उल्लेख किया जा चुका है, इस ताँबे का फिर शोधन कर लिया जाता है।

विद्युत् विच्छेदन द्वारा शोधन—इस विद्युत् विधि में २ फुट ×

चित्र ५८—ताँबे का शोधन

चित्र ५९—ताँबे का शोधन

३ फुट × २ इंच आकार के शोधनीय ताँबे के पट्टों के ऐनोड (धनद्वार), और शुद्ध ताँबे के पत्रों के कैथोड (ऋणद्वार) लेते हैं। तूतिये (कॉपर सलफेट) का विलयन सेल में रखते हैं। विद्युत् विच्छेदन होने पर शोधनीय ताँबा तो विलयन में चला जाता है, और उतना ही शुद्ध ताँबा कैथोड पर जमा हो जाता है। कैथोड के ताम्र पत्रों पर ग्रैफाइट-तैल लगा देते हैं, जिससे यह जमा हुआ ताँबा आसानी से उचाड़ा जा सके। विद्युत् विच्छेदन के लिये १३ वोल्ट की धारा लेते हैं।

इस प्रतिक्रिया में लोहा, निकेल और जस्ते के समान अपद्रव्य तो जल में घुले रह जाते हैं, और प्लैटिनम, सोना, चाँदी, वंग, आर्सेनिक आदि के अपद्रव्य कीचड़ के रूप में नीचे बैठ जाते हैं। इस कीचड़ को ऐनोडपंक (anode mud or slime) कहते हैं।

धातु के गुण—यह ताम्रवर्णीय धातु है, पर मैले होने पर काली सी दीखती है क्योंकि इसके पृष्ठ पर ताँबे के ऑक्साइड या सलफाइड का स्तर जमा हो जाता है। यह १०८३° पर पिघलती है। यह गरमी और बिजली की अच्छी चालक है। १८° पर विद्युत् विशिष्ट अवरोध $१\cdot७८ \times १०^{-6}$ है। द्रव ताँबा अन्य द्रव धातुओं से मिलनशील है अतः इसके अनेक अच्छे मिश्रधातु या संकर धातु (alloy) बनते हैं।

ताँबा हवा में नहीं जलता, पर यदि रक्त-तप्त किया जाय तो पहले क्यूप्रस ऑक्साइड, Cu_2O, बनावेगा, और फिर क्यूप्रिक ऑक्साइड, CuO। ताँबे का महीन चूर्ण, अथवा बहुत पतला ताम्र पत्र क्लोरीन और गन्धक की वाष्पों में जल सकता है।

पानी की भाप का ताँबे पर प्रभाव श्वेत-ताप पर ही होता है। ताँबा हाइड्रोजन की अपेक्षा कम विद्युत् धनात्मक है और इसलिये उन अम्लों का साधारणतः इस पर प्रभाव नहीं पड़ता जो ऑक्सीकारक भी नहीं हैं।

ताँबा धातु और अम्ल की प्रतिक्रिया निम्न साम्य पर निर्भर है—

$$Cu + H^+ \rightleftharpoons Cu^+ + H$$

$$\text{अतः स्थिरांक क} = \frac{[Cu^+]\,[H]}{[Cu]\,[H^+]}$$

स्पष्टतः इस साम्य में ताँबे की सान्द्रता स्थायी है, अर्थात् [Cu] = स्थायी।

$$\therefore \text{क}' = \frac{[Cu^+]\,[H]}{[H^+]}$$

अर्थात् यदि क्यूप्रस आयन, Cu^{+}, की सान्द्रता घटायी जाय, तो [H] सान्द्रता बढ़ेगी और $[H^{+}]$ घटेगी। अर्थात् ऐसा होने पर ऐसिड में से अधिक हाइड्रोजन निकलेगा, और ताँबा घुलने लगेगा।

ताँबे के लिये $क_0$ का मान बहुत कम है। मान लो कि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड या सलफ्यूरिक ऐसिड में ताँबा कुछ घुला और Cu^{+} बनी, और इसकी सान्द्रता ज्यों ही बढ़ी, [H] सान्द्रता कम हो जायगी, इतनी कम कि हाइड्रोजन की विलेयता से भी कम। इसलिये प्रतिक्रिया तत्काल ही शान्त पड़ जायगी।

पर यदि उपचायक अम्ल का उपयोग किया जाय जो हाइड्रोजन को पानी में उपचित कर सके, तो [H] सान्द्रता लगभग शून्य ही हो जायगी, और इसलिये Cu^{+} की मात्रा बढ़ने लगेगी। (वस्तुतः Cu^{+} उपचित होकर Cu^{++} बन जायगा)।

यद्यपि ताँबे पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का प्रभाव नहीं होता, हाइड्रो-आयोडिक और हाइड्रोब्रोमिक ऐसिडों की इस पर प्रतिक्रिया होती है क्योंकि ऐसा होने पर संकीर्ण आयन बनते हैं—

$$2Cu^{+} + 4Br^{-} \rightleftharpoons [Cu_2 Br_4]^{--}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2Cu + 2HBr \rightleftharpoons Cu_2 Br_2 + H_2 \\ Cu_2 Br_2 + 2HBr = H_2 [Cu_2 Br_4] \end{array}\right\}$$

$$2Cu + 4HI = H_2 [Cu_2 I_4] + H_2$$

हवा की उपस्थिति में भी कई ऐसिडों की ताँबे के साथ प्रतिक्रिया होती है—

$$\left\{\begin{array}{l} 2Cu + O_2 = 2CuO \\ CuO + H_2 SO_4 = CuSO_4 + H_2 O \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} 2Cu + O_2 = 2CuO \\ CuO + H_2 CO_3 = CuCO_3 + H_2 O \end{array}\right.$$

इस प्रकार नम ताँबा हवा में रक्खे रहने पर नीला पड़ जाता है क्योंकि हवा में ऑक्सीजन और कार्बोनिक ऐसिड दोनों हैं। इस विधि से व्यापारिक मात्रा में भास्मिक कॉपर कार्बोनेट, भास्मिक ऐसीटेट और सलफेट बनाये जाते हैं।

सान्द्र गन्धक के तेज़ाब के साथ गरम करने पर ताँबा गन्धक द्वि-ऑक्साइड गैस देता है—

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

ताँबे पर क्षारों का प्रभाव नहीं पड़ता।

विद्युत् रासायनिक श्रेणी के नियम के अनुसार ताँबे के लवण के विलयन में यदि लोहा छोड़ दिया जाय, तो ताँबा पृथक् हो जायगा—

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$$

पर यदि सिलवर नाइट्रेट के विलयन में ताँबे का तार लटकाया जाय तो इस पर रवेदार चाँदी जमा हो जायगी, जिसे "रजत-विटप" (silver tree) कहते हैं—

$$2AgNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$$

ताँबे से बने मिश्रधातु (alloy)—ताँबे के कुछ मिश्रधातु निम्न हैं—

(१) **काँसा**—Bronze—इसमें ७५-९० प्रतिशत ताँबा, और शेष वंग (टिन) होता है। बर्तन बनाने के काम आता है।

(२) **पीतल**—Brass—इसमें ७०-८० प्रतिशत ताँबा और शेष जस्ता होता है। इसके बर्तन बनते हैं।

(३) **डेल्टा धातु**—६० प्रतिशत ताँबा, ३८·२ प्रतिशत जस्ता और १·८ प्रतिशत लोहा होता है। इसमें इस्पात का सा बल होता है।

(४) **मोनल धातु** (Monel)—२७ प्रतिशत ताँबा, २-३ प्रतिशत लोहा ; ६८ प्रतिशत निकैल, और कुछ कार्बन, गन्धक और मैंगनीज़ भी होता हैं। इस धातु पर रासायनिक प्रतिक्रियायें बहुत कम होती हैं, अतः रासायनिक कारखानों में इसका उपयोग होता है।

(५) **जर्मन सिलवर**—२५-५० प्रतिशत ताँबा, ३५-२५ प्रतिशत जस्ता और ३५-१० प्रतिशत निकेल होती है। इसके बर्तन बनते हैं।

ताँबे के सिक्कों में ताँबा और ७·५ प्रतिशत वंग धातु होती है। पुराने चाँदी के सिक्कों में ७·५ प्रतिशत ताँबा होता था, शेष चाँदी रहती थी, पर आज कल के सिक्कों में ५० प्रतिशत चाँदी, ४० प्रतिशत ताँबा, ५% जस्ता और ५ प्रतिशत निकेल रहती है।

ताँबे का परमाणुभार—डूलोन और पेटी (Dulong and Petit) की विधि के अनुसार इसका परमाणुभार ६४ के लगभग ठहरता है क्योंकि इसका आपेक्षिक ताप ०'०६४ के लगभग है। इसका रासायनिक तुल्यांक निम्न प्रयोगों के आधार पर निकाला गया—(१) कॉपर सलफेट को बेरियम सलफेट में परिणत करके $CuSO_4/BaSO_4$ निष्पत्ति निकली। (२) क्यूप्रिक ब्रोमाइड को सिलवर ब्रोमाइड में परिवर्त्तित किया गया। (३) एक सैल में कॉपर सलफेट और दूसरी में सिलवर नाइट्रेट रख कर, एक श्रेणी में दोनों को योजित करके, विद्युत् विच्छेदन किया गया और जितनी चाँदी और ताँबा जमा हुआ, उससे दोनों की निष्पत्ति मालूम की गयी। इन प्रयोगों के आधार पर ताँबे का परमाणु भार ६३·५७ ठहरता है। ताँबे में दो समस्थानिक २ : ५ की निष्पत्ति में ६५ और ६३ परमाणुभार के हैं।

ताँबे के ऑक्साइड—ताँबे के कई ऑक्साइड ज्ञात हैं जैसे Cu_2O, Cu_4O, Cu_2O_3, CuO, Cu_3O, और CuO_2, पर इनमें क्यूप्रस ऑक्साइड, Cu_2O, और क्यूप्रिक ऑक्साइड, CuO, ये दो अधिक प्रसिद्ध हैं।

क्यूप्रस ऑक्साइड, Cu_2O—(१) क्यूप्रिक ऑक्साइड को ताँबे के साथ गरम करने पर यह बनता है—

$$Cu + Cu_2O = Cu_2O$$

(२) ताँबे को हवा में गरम करने पर भी यह बनता है।

(३) प्रयोगशाला में यह क्यूप्रिक लवण के विलयन को क्षार की विद्यमानता में ग्लूकोज़ के साथ गरम करके भी यह लाल या नारंगी अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है। बहुधा इस काम के लिये फेहलिंग विलयन (Fehling's Solution) काम में लाते हैं जिसमें १० ग्राम कॉपर सलफेट, १५ ग्राम रोशील लवण (Rochelle salt) अर्थात् सोडियम पोटैसियम टारट्रेट और १५ ग्राम कास्टिक सोडा और लगभग १०० c.c. पानी होता है। बहुधा हमारे देश में यह विलयन दो भिन्न भिन्न बोतलों में बना कर रखते हैं—एक में कॉपर सलफेट (२-३ बूँद गंधक के तेज़ाब की डाल कर) का विलयन और दूसरी में कास्टिक सोडा और रोशील लवण का विलयन। जब प्रयोग करना हो तो दोनों की बराबर बराबर मात्रा लेकर मिला लेते हैं। चटक नीले विलयन को यदि ग्लूकोज़ के विलयन के साथ गरम करें, तो क्यूप्रस ऑक्साइड का लाल अवक्षेप मिलेगा।

यह ऑक्साइड लाल और पीला दोनों प्रकार का होता है। इसका रंग कणों के आकार पर निर्भर है। यह पानी में अविलेय है। हवा में गरम किये जाने पर कुछ क्यूप्रिक ऑक्साइड में परिणत हो जाता है। यदि हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करें तो ताँबा बनेगा—

$$Cu_2O + H_2 = Cu + H_2O$$

अम्लों के साथ गरम करने पर यह क्यूप्रस लवण तो नहीं, प्रत्युत क्यूप्रिक लवण और ताँबा देता है। यह इसकी विशेषता है।

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O$$

पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ क्यूप्रस क्लोराइड ही बनता है जो अम्ल के आधिक्य में **क्लोरोक्यूप्रस ऐसिड**, $H_2Cu_2Cl_4$, देता है—

$$Cu_2O + 2HCl = Cu_2Cl_2 + H_2O$$

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl = H_2Cu_2Cl_4$$

नाइट्रिक ऐसिड के साथ विस्फोट के साथ प्रतिक्रिया होती है और क्यूप्रिक नाइट्रेट और नाइट्रोजन के ऑक्साइड निकलते हैं—

$$Cu_2O + 6HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O + 2NO_2$$

अमोनियम हाइड्रौक्साइड के साथ यह निम्न संकीर्ण यौगिक देता है—

$$Cu_2O + H_2O \rightleftharpoons 2CuOH \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$$

$$Cu^+ + 2NH_3 + OH^- \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ OH^-$$

क्यूप्रिक ऑक्साइड CuO (ताँबे का काला ऑक्साइड)—व्यापार में यह **मैलेकाइट** को गरम करके तैयार किया जाता है। यह खनिज भास्मिक कॉपर कार्बोनेट है—

$$CuCO_3 + Cu(OH)_2 = 2CuO + H_2O + CO_2$$

यह कॉपर नाइट्रेट को भी गरम करके बनाया जा सकता है। प्रयोगशाला में कॉपर सलफेट और कॉस्टिक सोडा के विलयनों को मिला कर कॉपर हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप प्राप्त करते हैं, और फिर इसे गरम करके कॉपर ऑक्साइड में परिणत कर लेते हैं।

क्यूप्रिक ऑक्साइड काला अविलेय, पर जलग्राही, चूर्ण है। यदि १०००° के ऊपर तापक्रम पर गरम करें, तो क्यूप्रस ऑक्साइड मिलेगा।

इसमें भास्मिक ऑक्साइड के सामान्य गुण होते हैं और ऐसिडों के संसर्ग से यह क्यूप्रिक लवण देता है।

यदि कार्बन के साथ गरम किया जाय, अथवा यदि इसे हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करें तो यह ताँबा देगा—

$$CuO + C = Cu + CO$$
$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

काँचों को नीला या हरा बनाने के लिये इसका प्रयोग होता है।

ताम्र परौक्साइड, $CuO_2(OH)_2$ —यदि क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड को 0° पर पानी में छितराया जाय, और विलयन को शिथिल रक्खा जाय, तो हाइड्रोजन परौक्साइड का योग करने पर क्यूप्रिक परौक्साइड मिलेगा—

$$Cu(OH)_2 + 2H_2O_2 = CuO_2(OH)_2 + 2H_2O$$

यह पीला-भूरा पदार्थ है, और १८०° तक गरम करने पर शीघ्र विभाजित हो जाता है—

$$2CuO_2(OH)_2 = 2CuO + 2H_2O + 2O_2$$

ताँबे के हाइड्रौक्साइड—ताँबे का क्यूप्रस हाइड्रौक्साइड तो ज्ञात नहीं है। क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड कास्टिक सोडा और कॉपर सलफेट के विलयनों के योग से नीले अवक्षेप के रूप में ठंडे तापक्रम पर बनता है—

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

यह यदि १००° तक गरम किया जाय तो काला सजल ऑक्साइड, $4CuO^{\circ} H_2O$, बनता है। और अधिक गरम करने पर क्यूप्रिक ऑक्साइड बन जाता है। क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड अम्लों में घुल कर क्यूप्रिक लवण देता है।

कॉपर लवणों में यदि अमोनिया विलयन डालें तो हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप फिर घुल कर चटक नीला विलयन देता है, जिसमें **क्यूप्रामोनियम हाइड्रौक्साइड,** $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, होता है।

क्यूप्रस लवण

क्यूप्रस क्लोराइड, Cu_2Cl_2 —यह क्यूप्रस लवणों में सब से अधिक महत्व का है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में क्यूप्रिक क्लोराइड घोल कर ताँबे के छीलन के साथ यदि गरम करें तो इसका सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$CuCl_2 + Cu = Cu_2 Cl_2$$

क्यूप्रिक क्लोराइड को जस्ते की महीन रज (zinc dust) के साथ अथवा गन्धक द्वि-ऑक्साइड के साथ गरम करने पर भी यह बनता है—

$$2CuCl_2 + Zn = Cu_2 Cl_2 + ZnCl_2$$

$$2CuCl_2 + H_2 SO_3 + H_2 O = Cu_2 Cl_2 + 2HCl + H_2 SO_4$$

इसके बनाने की एक अच्छी विधि यह भी है कि सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में ताँबा और कुछ मणिभ पोटैसियम क्लोरेट के डाल कर गरम करो और फिर विलयन को पानी में उँडेलो। क्यूप्रस क्लोराइड का सफेद अवक्षेप मिलेगा।

क्यूप्रस क्लोराइड पानी में अविलेय सफेद पदार्थ है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के आधिक्य में घुलकर यह हाइड्रोक्लोरो-क्यूप्रस ऐसिड देता है—

$$Cu_2 Cl_2 + 2HCl = H_2 Cu_2 Cl_4$$

उपचायक पदार्थों के योग से यह क्यूप्रिक लवण में परिणत हो जाता है—

$$Cu_2 Cl_2 + 2HCl + O = 2CuCl_2 + H_2 O$$

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर क्यूप्रस क्लोराइड कार्बन एकौक्साइड के साथ एक योगजात यौगिक बनाता है। यह विलयन गरम किये जाने पर कार्बन एकौक्साइड फिर दे डालता है। इस गुण के कारण क्यूप्रस क्लोराइड का उपयोग कार्बन एकौक्साइड के शोषण के लिये अनेक प्रयोगों में किया जाता है।

क्यूप्रस क्लोराइड और अमोनिया का विलयन भी कार्बन एकौक्साइड और एसिटिलीन गैसों का शोषण करता है—

$$Cu_2 Cl_2 + 2CO = Cu_2 Cl_2.2CO$$

एसिटिलीन के साथ ताम्र एसिटिलाइड बनता है जो लाल विस्फोटक पदार्थ है—

$$Cu_2 Cl_2 + C_2 H_2 = Cu_2 C_2 + 2HCl$$

क्यूप्रस क्लोराइड क्षारों के साथ क्यूप्रस ऑक्साइड का पीला अवक्षेप देता है। यह उबाले जाने पर लाल हो जाता है। हाइड्रोजन सलफाइड के साथ यह क्यूप्रस सलफाइड, $Cu_2 S$, देता है जो काला पदार्थ है।

क्यूप्रस आयोडाइड, Cu_2I_2—ताम्र सलफेट के विलयन में पोटैसियम आयोडाइड का विलयन डालने पर क्यूप्रिक आयोडाइड नहीं बनता, यह शीघ्र ही विभाजित होकर क्यूप्रस आयोडाइड का सफेद अवक्षेप देता है, और आयोडीन निकलता है--

$$2CuSO_4 + 4KI = 2K_2SO_4 + Cu_2I_4$$

$$Cu_2I_4 = Cu_2I_2 \downarrow + I_2$$

यदि फेरस सलफेट की उपस्थिति में प्रतिक्रिया की जाय तो आयोडीन नहीं निकलेगा और केवल क्यूप्रस आयोडाइड का अवक्षेप आवेगा--

$$2CuSO_4 + 2FeSO_4 + 2KI = Cu_2I_2 \downarrow + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

क्यूप्रस सलफाइड, Cu_2S—यदि ताँबे और गन्धक के मिश्रण को शून्य भट्टी में गरम करें तो क्यूप्रस और क्यूप्रिक दोनों सलफाइडों का मिश्रण मिलेगा। क्यूप्रस क्लोराइड और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से भी यह बनता है। कॉपर सलफेट के विलयन को सोडियम थायोसलफेट के विलयन के साथ गरम करने पर भी यह बनता है।

क्यूप्रस सलफेट, Cu_2SO_4—यह पानी की अनुपस्थिति में ही बनता है। क्यूप्रस ऑक्साइड के चूर्ण को द्विमेथिल सलफेट के साथ १६०° पर गरम करते हैं—

$$Cu_2O + (CH_3)_2SO_4 = Cu_2SO_4 + (CH_3)_2O$$

इसे ईथर से धोना चाहिये क्योंकि पानी से यह विभाजित हो जाता है, और क्यूप्रिक सलफेट देता है। यह धूसर श्वेत रंग का चूर्ण पदार्थ है।

क्यूप्रस सलफाइट, $Cu_2SO_3 . H_2O$—यह गरम क्यूप्रस ऐसीटेट विलयन में गन्धक द्वि-ऑक्साइड प्रवाहित करने पर बनता है। यह स्वयं तो कम स्थायी है पर इसके द्विगुण लवण जैसे अमोनियम क्यूप्रस सलफाइट, $(NH_4)_2SO_3 . 2Cu_2SO_3$ अधिक स्थायी हैं। यह द्विगुण लवण गरम किये जाने पर लाल क्यूप्रोक्यूप्रिक सलफाइट देता है जो $Cu_2SO_3 . CuSO_3 . 2H_2O$ है।

क्यूप्रस नाइट्राइड, Cu_3N—अवकृत क्यूप्रस ऑक्साइड को अमोनिया के साथ गरम करने पर गाढ़े हरे रंग का चूर्ण मिलता है जो क्यूप्रस नाइट्राइड है—

$$3Cu_2O + 2NH_3 = 2Cu_3N + 3H_2O$$

द्रव अमोनिया में क्यूप्रिक नाइट्रेट और पोटैसैमाइड, KNH_2, का योग करने पर जो हरा अवक्षेप आता है वह भी यही है—

$$6Cu(NO_3)_2 + 12KNH_2 = 2Cu_3N + 12HNO_3 + 8NH_3 + N_2$$

क्यूप्रस नाइट्राइट—यह पदार्थ ज्ञात नहीं है पर नाइट्रोजन परौक्साइड और ताँबे के योग से एक पदार्थ नाइट्रोकॉपर, Cu_2NO_2, बनता है जिसका सूत्र वही है जो क्यूप्रस नाइट्राइट का।

क्यूप्रस नाइट्रेट भी अज्ञात है।

क्यूप्रस सायनाइड, $Cu_2(CN)_2$—यदि तूतिये के विलयन में पोटैसियम सायनाइड का विलयन छोड़ा जाय तो क्यूप्रिक सायनाइड का लाल अवक्षेप मिलेगा। पर उबालने पर यह अवक्षेप विभाजित हो जाता है और सायनोजन गैस निकलती ही है। प्रतिक्रिया में क्यूप्रस सायनाइड बनता है। यह प्रतिक्रिया क्यूप्रस आयोडाइड वाली प्रतिक्रिया के समान है—

$$CuSO_4 + 2KCN = K_2SO_4 + Cu(CN)_2$$
$$2Cu(CN)_2 = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2$$

क्यूप्रस क्लोराइड और पोटैसियम सायनाइड के योग से भी यह बनता है। कॉपर ऐसीटेट को बन्द नली में अमोनिया के साथ गरम करने पर क्यूप्रस सायनाइड बनता है। पोटैसियम सायनाइड के आधिक्य से यह संकीर्ण सायनाइड बनाता है—

$$Cu_2(CN)_2 + 6KCN = 2K_3Cu(CN)_4$$

क्यूप्रिक लवण

क्यूप्रिक आयन—अधिकांश क्यूप्रिक लवण पानी में विलेय हैं, और घुलने पर यह क्यूप्रिक आयन, Cu^{++}, देते हैं—

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{++} + SO_4^{--}$$

अतः सभी क्यूप्रिक लवणों के विलयन के गुण वस्तुतः इस क्यूप्रिक आयन के गुण हैं। यह आयन नीले रंग की होती है। पारा, सोना, चाँदी और प्लैटिनम धातुओं को छोड़ कर शेष सब धातुओं से अपचित होकर यह आयन ताँबा देती है—

$$Cu^{++} + Zn = Cu + Zn^{++}$$

क्षारों के योग से यह पीत-नील रंग का क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देती है—

$$Cu^{++} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Cu(OH)_2 \downarrow$$

अमोनिया के साथ यह पहले तो क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देती है, पर बाद को अमोनिया के आधिक्य में घुलकर क्यूप्रामोनियम आयन देती है—

$$Cu^{++} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{++}$$

हाइड्रोजन सलफाइड के साथ वह क्यूप्रिक सलफाइड का अवक्षेप देगी—

$$Cu^{++} + S^{--} \rightleftharpoons CuS$$

फेरोसायनाइडों के साथ क्यूप्रिक लवण चोकोलेट रंग के भूरे श्लैष (कोलॉयड) विलयन कॉपर फेरोसायनाइड, $Cu_2Fe(CN)_6$, के देते हैं—

$$2Cu^{+} + Fe(CN)_6^{----} = Cu_2Fe(CN)_6$$

ये गुण सामान्यतः सभी क्यूप्रिक लवणों के हैं।

क्यूप्रिक क्लोराइड, $CuCl_2$—हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और क्यूप्रिक ऑक्साइड के योग से यह बनता है। ताँबे को क्लोरीन के आधिक्य में जलाने पर भी बनता है। विलयन को सुखाने पर $CuCl_2 . 4H_2O$ के हरे मणिभ मिलते हैं। निर्जल लवण भूरे रंग का होता है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में भी इसका रंग भूरा होता है। यह भूरा रंग $CuCl_4^{--}$ आयन के लवण हैं—

$$CuCl_2 + 2HCl = H_2CuCl_4 \rightleftharpoons 2H^{+} + CuCl_4^{--}$$

इस भूरे रंग के आधार पर हम यह कह सकते हैं कि निर्जल क्यूप्रिक क्लोराइड स्वयं-संकीर्ण यौगिक है—

$$2CuCl_2 = Cu[CuCl_4] \rightleftharpoons Cu^{++} + (CuCl_4)^{--}$$

सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुले क्यूप्रिक क्लोराइड के भूरे विलयन को यदि पानी से हलका किया जाय तो पहले तो हरा रंग आयेगा और फिर यह रंग नीला पड़ जायगा जो क्यूप्रिक आयन का रंग है—

$$\underset{\text{भूरा}}{CuCl_4^{--}} \rightleftharpoons \underset{\text{नीला}}{Cu^{++}} + 4Cl^{-}$$

क्यूप्रिक क्लोराइड को रक्त तप्त करने पर क्यूप्रस क्लोराइड बनता है और क्लोरीन गैस निकल जाती है—

$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$$

कॉपर कार्बोनेट, $CuCO_3$—प्रकृति में और वैसे भी सामान्य कॉपर कार्बोनेट तो नहीं मिलता पर इसके भास्मिक लवण, $Cu(OH)_2 . 2CuCO_3$, कई ज्ञात हैं। प्राकृतिक खनिज मैलेकाइट का उल्लेख पहले किया जा चुका है। प्रयोग शाला में हम इसे कॉपर सलफेट और सोडियम कार्बोनेट के योग से बना सकते हैं—

$$2Na_2CO_3 + H_2O + 2CuSO_4 = 2Na_2SO_4 + CuCO_3.Cu(OH)_2 + CO_2$$

अथवा

$$\text{or } 2Cu^{++} + 2OH^- + CO_3^{--} = CuCO_3 + Cu(OH)_2$$

व्यापार में इस प्रकार बनाये हुये कार्बोनेट को वर्डिटर (Verditer) कहते हैं। (वर्डिग्रिस दूसरी चीज़ भास्मिक ऐसीटेट है)।

यह कार्बोनेट साधारण गरम किये जाने पर ही विभाजि[illegible] और क्यूप्रिक ऑक्साइड बन जाता है—

$$Cu(OH)_2. CuCO_3. \rightarrow 2CuO + CO_2 + [illegible]$$

ताम्र ऐसीटेट—ताँबे का सामान्य ऐसीटेट, $Cu(CH_3COO)_2$, चटक नील-हरित रंग का होता है। वर्डिग्रिस जिसका उपयोग हरे रंग के लिये किया जाता है, भास्मिक ऐसीटेट होता है—$Cu(OH)_2 . Cu(CH_3COO)_2$। मिट्टी के बर्तनों में क्रमशः ताँबे और अंगूर के छिलकों को (जिसमें से सुरा तैयार करने के लिये रस निचोड़ लिया गया होता है) बिछाते हैं, इन छिलकों के किण्वाणु खमीर उत्पन्न करते हैं; जो शराब बनती है वही आगे चल कर फिर सिरका बन जाती है। इस सिरके का हवा की विद्यमानता में ताँबे पर असर होता है और भास्मिक ऐसीटेट बन जाता है—

$$Cu + 2CH_3COOH + O = Cu(CH_3COO)_2 + H_2O$$

ताँबे के इन पत्रों को निकाल कर गठिया लेते हैं, और फिर हवा में खुला छोड़ देते हैं, बीच बीच में खट्टी की हुई शराब छिड़क दिया करते हैं। ऐसा करने पर प्रतिक्रिया इस प्रकार होती है—

$$Cu + Cu(CH_3COO)_2 + H_2O + O = Cu(OH)_2.Cu(CH_3COO)_2$$

यही भास्मिक ताम्र ऐसीटेट है।

क्यूप्रिक नाइट्रेट, $Cu(NO_3)_2$ —यदि ताँबे को या इसके ऑक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड के हलके विलयन में घोला जाय और विलयन को सुखाया जाय तो क्यूप्रिक नाइट्रेट के चटक नीले मणिभ मिलेंगे। यह पानी में विलेय जलग्राही पदार्थ है। इसमें साधारण नाइट्रेटों के गुण होते हैं। गरम किये जाने पर इसके विलयन ऑक्साइड में परिणत हो जाते हैं।

क्यूप्रिक नाइट्राइट, $Cu(NO_2)_2$ —कॉपर सलफेट विलयन में यदि बेरियम नाइट्राइट का विलयन छोड़ा जाय तो बेरियम सलफेट का अवक्षेप आवेगा और विलयन में क्यूप्रिक नाइट्राइट होगा—

$$CuSO_4 + Ba(NO_2)_2 = BaSO_4 \downarrow + Cu(NO_2)_2$$

इसी प्रकार क्यूप्रिक क्लोराइड के विलयन में सिलवर नाइट्राइट की प्रतिक्रिया करने से भी यह मिल सकता है—

$$2AgNO_2 + CuCl_2 = 2AgCl \downarrow + Cu(NO_2)_2$$

यह अस्थायी पदार्थ है और केवल विलयन में ही पाया जाता है।

क्यूप्रिक सायनाइड, $Cu(CN)_2$ —इस अस्थायी पदार्थ का उल्लेख क्यूप्रस सायनाइड के साथ किया जा चुका है।

क्यूप्रिक सलफाइड, CuS – तूतिये पर हाइड्रोजन सलफाइड की प्रतिक्रिया से यह बनता है। यह पानी में और अम्लों में नहीं घुलता पर नाइट्रिक ऐसिड में गरम करने पर घुल जाता है। पीले अमोनियम सलफाइड में भी नहीं घुलता।

क्यूप्रिक सलफेट या तूतिया, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (नीला थोथा)— ताँबे का यह सब से अधिक प्रसिद्ध लवण है। ताँबे के छीजनों को क्षेपक भट्टी में गन्धक के साथ गरम के करके बड़ी मात्रा में तैयार किया जाता है। पहले तो प्रतिक्रिया में सलफाइड बनता है, जो हवा के आधिक्य में फिर गरम किये जाने पर सलफेट में परिणत हो जाता है—

$$Cu + S = CuS$$

$$CuS + 2O_2 = CuSO_4$$

इस प्रकार जो अशुद्ध सलफेट मिला उसे हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलते हैं। इस विलयन का मणिभीकरण करने से तूतिये के नीले मणिभ प्राप्त हो जाते हैं।

शुद्ध क्यूप्रिक ऑक्साइड को गन्धक के तेजाब में घोल कर भी शुद्ध तूतिया बनाया जा सकता है।

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

तूतिये के मणिभों में पानी के ५ अणु होते हैं—$CuSO_4 . 5H_2O$ ये मणिभ विषमनतत्रयाक्ष समूह (triclinic) के हैं। १०° पर १०० ग्राम पानी में ३६·६ ग्राम और १००° पर २०३ ग्राम घुलते हैं।

कॉपर सलफेट कई हाइड्रेट बनाता है। जैसे सप्तहाइड्रेट $CuSO_4 . 7H_2O$, जो फेरस सलफेट का समरूपी हैं। इसे बूथाइट कहते हैं। $CuSO_4 . 5H_2O$ के मणिभ गरम किये जाने पर त्रि-हाइड्रेट, $CuSO_4 . 3H_2O$, में परिणत होते हैं और फिर एक-हाइड्रेट, $CuSO_4 . H_2O$, में। पानी का अन्तिम अणु २००° पर अलग होता है।

निर्जल तूतिया सफेद रंग का होता है। यह शीघ्र पानी सोख कर फिर नीले पंचहाइड्रेट में परिणत हो जाता है। पानी के साथ इस प्रतिक्रिया के समय गरमी पैदा होती है।

३४०° तक गरम किये जाने पर, कॉपर सलफेट भास्मिक सलफेट में परिणत हो जाता है और अधिक गरम होने पर क्यूप्रिक ऑक्साइड देता है।

तूतिये का व्यवहार अनेक कामों में होता है। चूने में मिला कर दीवारों पर पोता जाता है क्योंकि यह कीटाणुनाशक है। चूने और इसका मिश्रण ११ : १६ के अनुपात में मिला कर पानी में घोल कर खेतों या बाग बगीचों के पौधों पर छोड़ने के काम आता है। इसे बोर्डो मिश्रण (Bordeaux mixture) कहते हैं। रंगाई में और विद्युत् विच्छेदन द्वारा ताम्रपट्टन में इसका प्रयोग होता है।

ताँबे के संकीर्ण यौगिक

ताँबे के अनेक संकीर्ण यौगिक ज्ञात हैं। कुछ तो क्यूप्रस लवणों की श्रेणी के बनते हैं, और कुछ क्यूप्रिक लवणों की श्रेणी के।

क्यूप्रस आयन वाले संकीर्ण यौगिक—(१) क्यूप्रस क्लोराइड या ऑक्साइड सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर हाइड्रोक्यूप्रोक्लोरिक ऐसिड, $HCuCl_2$, देता है—

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl \rightleftharpoons 2HCuCl_2 \text{ अथवा } H_2[CuCl_2]_2$$

(२) यदि क्यूप्रस ऑक्साइड को अमोनियम हाइड्रौक्साइड द्वारा प्रतिकृत किया जाय तो ऐसा संकीर्ण यौगिक बनता है जिसमें ताँबा धन आयन (ऐनियन) में होता है—

$$Cu_2O + H_2O \rightleftharpoons 2Cu(OH)$$
$$CuOH \rightleftharpoons Cu^+ + OH^-$$
$$Cu^+ + 2NH_3 + OH = [Cu(NH_3)_2]OH$$
$$\rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ + OH^-$$

यदि क्यूप्रस क्लोराइड और अमोनिया का योग किया जाय तो **क्यूप्रो-ऐमिनक्लोराइड** बनेगा जो कि उपर्युक्त **क्यूप्रो-एमिन हाइड्रौक्साइड** का क्लोराइड लवण है—

$$Cu^+ + 2NH_3 + Cl^- \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]Cl$$
$$\rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

(३) पोटैसियम सायनाइड के साथ क्यूप्रस ऑक्साइड और क्यूप्रस लवण **पौटैसियम क्यूप्रोसायनाइड** देते हैं। इनमें भी ताँबा ऋण आयन का अंग होता है।

$$Cu_2O + 6KCN + 6H_2O \rightleftharpoons 2K_2Cu(CN)_3 + 2KOH$$
$$\rightleftharpoons 4K^+ + 2[Cu(CN)_3]$$

अथवा $CuCl + KCN = KCl + CuCN$

$$CuCN + 2KCN \rightleftharpoons K_2Cu(CN)_3$$
$$\rightleftharpoons 2K^+ + [Cu(CN)_3]^{---}$$

कभी कभी यह यौगिक $K_3Cu(CN)_4$ भी बनता है—

$$CuCN + 3KCN \rightleftharpoons K_3Cu(CN)_4$$
$$\rightleftharpoons 3K^+ + [Cu(CN)_4]^{---}$$

तूतिया अर्थात् क्यूप्रिक सलफेट में पौटैसियम सायनाइड मिलाया जाय तब भी पोटैसियम **क्यूप्रोसायनाइड** ही बनेगा क्योंकि क्यूप्रिक सायनाइड तत्काल विभाजित होकर क्यूप्रस सायनाइड ही देता है—

$$2CuSO_4 + 4KCN = 2CuCN + 2K_2SO_4 + (CN)_2$$
$$CuCN + 3KCN \rightleftharpoons K_3Cu(CN)_4$$
$$\rightleftharpoons 3K^+ + Cu(CN)_4^{---}$$

क्यूप्रोसायनाइड आयन, $Cu(CN)_4^{---}$ का दूसरा विघटन-स्थिरांक बहुत कम है—

$$Cu(CN)_4^{---} \rightleftharpoons Cu^+ + 4(CN)^-$$

अतः इसके विलयन में क्यूप्रस आयन लगभग नहीं के बराबर ही होते हैं। इसी लिये द्वितीय समूह में हाइड्रोजन सलफ़ाइड डालने पर कॉपर सलफाइड का अवक्षेप नहीं आता (देखो कॉपर और कैडमियम का पृथक्करण)।

क्यूप्रिक आयन वाले संकीर्ण यौगिक—अमोनियम हाइड्रौक्साइड विलयन में यदि क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड घोला जाय तो नीला चटक रंग **क्यूप्रि-अमोनियम हाइड्रौक्साइड** का आवेगा—

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4(OH)_2$$
$$\rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{++} + 2OH^-$$

पर यदि ताम्र सलफेट के विलयन में अमोनिया का विलयन छोड़ें तो पहले तो क्यूप्रिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है पर यह शीघ्र ही अमोनिया के आधिक्य में घुल जाता है। इस प्रकार जो चटक नीला विलयन आता है, उसके ऊपर सावधानी से एक सतह एलकोहल की बना दी जाय, और त्वत्ता (कार्क) लगा कर विलयन का उड़ना बन्द कर दिया जाय तो कुछ समय में समचातुर्भुजिक (rhombic) मणिभ **क्यूप्रि-एमिन सलफेट** के प्राप्त होंगे—

$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4SO_4$$
$$\rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{++} + SO_4^{--}$$

इसी प्रकार यदि क्यूप्रिक क्लोराइड के गरम विलयन को अमोनिया गैस द्वारा संतृप्त किया जाय तो क्यूप्रि-एमिन क्लोराइड, $Cu(NH_3)_4$-Cl_2, के मणिभ मिलेंगे। क्यूप्रि-एमिन आयन की रचना इस प्रकार है—

(२) ताम्र सलफेट कास्टिक सोडा के साथ हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देता है पर यदि इसमें रोशील लवण (सोडियम पोटैशियम टारट्रेट) का विलयन मिला दिया जाय तो चटक नीले रंग का विलयन मिलता है। ऐसा मालूम होता है कि चिलेट-चक्र (chelate ring) बना है।

CH (OH) COO⁻ | CH (OH) COO⁻ → [CH—C(=O)—O⁻, OH ... OH, CH—C(=O)—O⁻] + → Cu (chelate with O, O) ... CH—C—O⁻ + CH—C—O⁻

टारट्रेट आयन   चिलेट-चक्र

चाँदी या रजत, Ag

(सिलवर, आर्जेण्टम)

चाँदी हमारी अति परिचित मूल्यवान धातुओं में से है जिसका व्यवहार सिक्कों एवं आभूषणों में किया जाता है। चाँदी के पत्र लगी हुई मिठाइयाँ या पान भी देखने में मोहक प्रतीत होते हैं। चाँदी प्रकृति में या तो मुक्त अवस्था में मिलती है अथवा सलफाइड या क्लोराइड के रूप में। **आर्जेण्टाइट** (argentite) अयस्क जिसे **सिलवर ग्लांस** (silver glance) भी कहते हैं Ag_2S है, और **सिलवर कॉपर** ग्लांस में यह $(Ag, Cu)_2S$ है। **हॉर्न सिलवर** (horn silver) $Ag\,Cl$ है।

धातु कर्म—चाँदी प्राप्त करने की चार मुख्य विधियाँ हैं—**(१) खर्पर विधि** (cupellation process) जिसमें धातु को सीसे के साथ संकरित किया जाता है और फिर ऑक्सीकरण द्वारा सीसा पृथक् कर देते हैं। **(२) रजत संरस विधि**—जिसमें चाँदी को रस अर्थात् पारे के साथ मिला कर संरस (एमलगम) बनाते हैं। संरस को पृथक् करके पारा उड़ा दिया जाता है और चाँदी रह जाती है। (३) चाँदी को सीसे के साथ संकरित करते हैं और फिर सीसे को गले हुये जस्ते में घुला कर पृथक् कर देते हैं। (४) चाँदी के लवण पोटैसियम या सोडियम सायनाइड के साथ संकीर्ण यौगिक देते हैं। इन विलेय यौगिकों के विलयन में यदि जस्ता डाल दिया जाय तो चाँदी पृथक् हो जाती है।

ताँबे का उल्लेख करते हुये ऐनोड-पंक (anode mud) की ओर संकेत किया गया था। इस पंक में काफ़ी चाँदी होती है। कई कारखानों में इसी से चाँदी निकाली जाती है।

खर्पर विधि (Cupellation process)—इस विधि में चाँदी के अयस्कों को सीसे के अयस्कों के साथ गलाते हैं। ऐसा करने पर चाँदी और सीसे की मिश्रधातु बन जाती है। इस मिश्रधातु में से चाँदी प्राप्त करने के लिये खर्पर विधि का प्रयोग करते हैं। इस विधि को खर्पर विधि इसलिये कहते हैं क्योंकि इसमें लोहे के ढाँचे के बने हुये एक खर्पर (खप्पर, cupel) का प्रयोग किया जाता है। इस ढाँचे में हड्डी की राख, वेराइटीज़ या सीमेंट भरी होती है। खर्पर विधियाँ दो हैं, जर्मन और अंग्रेज़ी, दोनों में ही सीसे का उपचयन हो जाता है (लिथार्ज या लेड ऑक्साइड बन जाता है), पर चाँदी धातु-अवस्था में ही बनी रहती है।

चित्र ६०—खर्पर (cupel)

(क) **अंग्रेज़ी विधि**—इसमें खर्पर चलता-फिरता होता है। सीसा थोड़ी थोड़ी देर बाद भट्टी में छोड़ा जाता है। इस भट्टी में इसका विधान भी होता है कि जो लेड-ऑक्साइड बने उसे हवा के झोंके से बाहर निकाल दिया जाय। मिश्रधातु (धातु संकर) के ऊपरी पृष्ठ तक भट्टी की ज्वालायें आती रहती हैं और हवा के प्रवाह से उपचयन पूरा किया जाता है।

$$2Pb + O_2 \rightleftharpoons 2PbO$$

जो कुछ गला हुआ लेड ऑक्साइड बचा उस का शोषण खर्पर की हड्डी की राख द्वारा भी हो जाता है, और चाँदी ऊपर रह जाती है।

(२) **जर्मन विधि**—इस विधि में जिस खर्पर का उपयोग होता है वह चूने के पत्थर (६५%), मिट्टी (३०%) और ५% मेगनीशियम कार्बोनेट और लोहे के ऑक्साइड की बनी होती है। पूरी प्रक्रिया एक बार में हो जाती है (अर्थात् बार बार सीसा नहीं छोड़ना पड़ता)। जितना सीसा आवश्यक हो, एक बार ही मिश्रधातु में मिला कर खर्पर पर रख दिया जाता है। सावधानी से विशेष भट्टी में इसे तपाते हैं। जो लेड-ऑक्साइड बनता है वह एक ओर को बहा लिया जाता है। इसके नीचे शुद्ध चमचमाती चाँदी निकल आती है।

चित्र ६१—चाँदी के लिए खर्पर-भ्राष्ट्र

संरस विधि (Amalgamation process)—दो विधियाँ इस सम्बन्ध में महत्व की हैं। एक का नाम मैक्सिकन विधि है और दूसरी का अमरीकन विधि। पारे में चाँदी और सोना दोनों धातुयें घुल जाती हैं, और इस प्रकार पारे के योग से जो पदार्थ बनते हैं उन्हें **संरस** कहते हैं।

(क) **मैक्सिकन विधि**—अयस्क को घोड़ों से चलने वाली चक्कियों में महीन पीसा जाता है, और फिर पानी मिला कर इसका गारा सानते हैं। फिर इसमें थोड़ा सा नमक मिलाते हैं और दिन भर पड़ा रहने देते हैं। अब इसमें पारा छोड़ा जाता है। फिर जारित लोहे और ताँबे के माक्षिकों के मिश्रण को (जिसे मेजिस्ट्रल, magistral कहते हैं) ढेर के ऊपर छितरा देते हैं, और फिर खिचरों से खुंदवाते हैं। ३० दिन तक फिर इस

अवस्था में छोड़ रखते हैं। इतने समय में संरस तैयार हो जाता है। इसे कैनवस के थैलों में निचोड़ कर छानते हैं। ऐसा करने पर पारे का आधिक्य अलग हो जाता है। संरस का फिर भभकों में स्रवण करते हैं। पारा उड़ कर एक ओर चला जाता है, और भभके में चांदी रह जाता है। इसी पारे को फिर काम में लाते हैं।

इस विधि की प्रतिक्रियायें समझना कठिन है। कुछ प्रतिक्रियायें इस प्रकार हैं—

(१) सोडियम क्लोराइड और तूतिये के योग से (जो ताम्र माक्षिक के जारण से बना)—

$$CuSO_4 + 2NaCl = CuCl_2 + Na_2SO_4$$

(२) क्यूप्रिक क्लोराइड और चांदी के योग से—

$$2CuCl_2 + 2Ag = Cu_2Cl_2 + 2AgCl$$

(३) सिलवर क्लोराइड फिर पारे से योग करके—

$$2AgCl + 2Hg = Hg_2Cl_2 + 2Ag$$

यह चाँदी पारे के आधिक्य में घुल कर संरस बनाती है।

(ख) अमरीकन विधि—इस विधि का प्रयोग उन खनिजों या अयस्कों के लिये होता है जिनमें चांदी बहुत कम हो। अयस्क को महीन चूर्ण कर लिया जाता है, फिर इसमें पानी और पारा मिला कर ढलवाँ लोहे के कड़ाहों में इसे पीसते हैं। थोड़ा सा नमक और तूतिया भी मिला दिया जाता है। इस प्रकार बने संरस को धोते हैं, और कैनवस के थैलों में निचोड़ते हैं। बाद को संरस को लोहे के भभकों में रखकर स्रवित करते हैं। पारा उड़ जाता है और भभके में चांदी रह जाती है।

रासायनिक प्रतिक्रियायें इस प्रकार समझी जा सकती हैं—मान लीजिए कि हमारा अयस्क सिलवर ग्लांस (Ag_2S) है। पहले तो **मेजिस्ट्रल** अर्थात् ताँबे और लोहे के सलफेटों का मिश्रण नमक के साथ प्रतिक्रिया करके ताँबे और लोहे के क्लोराइड देगा। यह क्यूप्रिक क्लोराइड अयस्क से इस प्रकार प्रतिक्रिया करेगा—

$$Ag_2S + 2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + 2AgCl + S$$
$$Ag_2S + Cu_2Cl_2 = Cu_2S + 2AgCl$$

सिलवर क्लोराइड नमक (NaCl) विलयन में घुला रहता है। अब पारे की इस पर निम्न प्रकार प्रतिक्रिया होती है—

$$2AgCl + 2Hg = Hg_2Cl_2 + 2Ag$$

यह चाँदी पारे के साथ संरस बनाती है।

पार्कस-विधि (Parkes Process)—यह विधि इस सिद्धान्त पर निर्भर है कि पिघला जस्ता और पिघला सीसा आपस में अमिश्र्य हैं, और चाँदी दोनों में ही घुलती है, पर जस्ते में कहीं अधिक घुलती है और सीसे में कम। अतः अयस्क को पहले तो सीसे के साथ संकरित करते हैं जैसा कि खर्पर विधि में था। अब इस मिश्र धातु को पिघला लेते हैं, और फिर इसमें जस्ता छोड़ते हैं। जस्ते में चाँदी अधिक घुलती है अतः यह सीसे में से निकल कर बहुत कुछ जस्ते वाली तह में आ जाती है। चाँदी और जस्ते की यह मिश्रधातु (संकर) सीसे की तह पर तैरने लगती है। छेददार झन्नियों द्वारा इस मिश्र धातु को अलग कर लेते हैं। इस मिश्रधातु (संकर) को यदि भभके में गरम किया जाय तो जस्ता (जो अधिक वाष्पशील है) उड़ कर अलग हो जाता है और चाँदी पीछे रह जाती है।

पैटिन्सन विधि—इस विधि से वस्तुतः चाँदी पृथक् तो नहीं की जाती, पर खानों में से निकले अयस्क में (जहाँ यह सीसे के साथ **आर्जेंटिफेरस लेड अयस्क** से मिली होती है) इसकी सान्द्रता बढ़ायी जा सकती है। १ टन अयस्क में २५% प्रतिशत (५ हंडरवेट) सीसा होता है, और आरंभ में इतने अयस्क में चाँदी केवल २० औंस (अर्थात् ०·२ प्रतिशत) होती है।

पैटिन्सन विधि में कला-नियम (phase rule) का उपयोग किया जाता है। चांदी और सीसे की मिश्रधातु को गला लिया जाता है। और फिर गले हुये पदार्थ को धीरे धीरे ठंढा करते हैं। ऐसा करने पर पहले तो शुद्ध सीसे के मणिभ पृथक् होते हैं जिन्हें अलग कर दिया जाता है। अब फिर गरम करके गलाते हैं, और फिर ठंढा करते हैं। अब कुछ और सीसा दूर हो जाता है। ऐसा कई बार करने पर बहुत सा सीसा दूर हो जाता है, और इस प्रकार मिश्रधातु में चाँदी की प्रतिशत मात्रा बढ़ जाती है। यह मात्रा तब तक ही बढ़ सकती है, जब तक सुद्राव या समावस्थी बिन्दु (eutectic point) न आ जाय। ऐसे बिन्दु के आने पर सीसा और

चांदी दोनों ही पृथक् होने लगते हैं और चाँदी की सान्द्रता आगे नहीं बढ़ायी जा सकती। यह समावस्थी बिन्दु ३०३° पर है जब कि चाँदी की मात्रा २% होती है। इस प्रकार इस विधि से लगभग ⅞ भाग सीसा चांदी में से अलग कर दिया जाता है।

अब इस मिश्रधातु में से खर्पर विधि द्वारा चाँदी अलग कर ली जा सकती है।

सायनाइड विधि—इस विधि का उपयोग इस आधार पर है कि सिलवर आयन सायनाइड आयन के साथ एक संकीर्ण विलेय आयन बनाता है। अतः चांदी के यौगिक पोटैसियम या सोडियम सायनाइड के विलयन में घुल जाते हैं।

सिलवर ग्लांस अयस्क, Ag_2S, को अच्छी तरह पीसा जाता है, और फिर कई घण्टे तक इसे सोडियम सायनाइड के विलयन के संसर्ग में छोड़ रखते हैं। जो सोडियम सलफाइड बनता है उसे हवा से उपचित करके सोडियम सलफेट बना देते हैं, और इसे अलग कर लिया जाता है। ऐसा होने का लाभ यह है कि इसके अलग होते ही और सिलवर सलफाइड प्रतिक्रिया में भाग लेने लगता है (यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है)—

$$Ag_2S + 4NaCN \rightleftharpoons 2Na\,[Ag\,(CN)_2] + Na_2\,S$$

अथवा

$$Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{--}$$
$$2Ag^+ + 4CN^- \rightleftharpoons 2\,[Ag\,(CN)_2]^-$$

सोडियम आर्जेण्टी-सायनाइड के विलयन में, जो इस प्रकार प्राप्त होता है, जस्ते की रज या छीलन डाली जाती है। ऐसा करने पर चाँदी अवक्षिप्त हो जाती है—

$$2NaAg\,(CN)_2 + Zn = Zn\,(CN)_2 + 2NaCN + 2Ag$$

अथवा

$$2Ag\,(CN)_2^- + Zn = Zn^{++} + 2Ag + 4CN^-$$

चाँदी के अवक्षेप को छान कर पोटैशियम नाइट्रेट के साथ गला लेते हैं। पोटैशियम नाइट्रेट जस्ता आदि की बची-खुची अशुद्धियों का उपचयन कर देता है।

हाइपो विधि (पर्सीपेटेरा विधि)—Percy-Patera process)—अयस्क का नमक के साथ जारण करते हैं। ऐसा करने पर सिलवर क्लोराइड बनता है। सिलवर क्लोराइड हाइपो के विलयन में विलेय है—

$$AgCl + Na_2S_2O_3 = AgNaS_2O_3 + NaCl$$

अथवा

$$2AgCl + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2NaCl$$
$$Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 = Na_4Ag_2\ (S_2O_3)_3$$

अब यदि इस द्विगुण लवण में सोडियम सलफाइड का विलयन छोड़ा जाय तो सिलवर सलफाइड का अवक्षेप मिलेगा।

$$Na_4Ag_2\ (S_2O_3)_3 + Na_2S = Ag_2S + 3Na_2S_2O_3$$

इस सलफाइड को छान लेते हैं, फिर इसका जारण करते हैं और सीसा मिला कर मिश्रधातु बना लेते हैं। फिर खर्पर विधि द्वारा इसमें से चाँदी अलग की जा सकती है।

परमाणुभार—इसका परमाणु भार बड़ी सावधानी से रिचार्ड्स (Richards) ने निकाला है। (१) सिलवर क्लोराइड की ज्ञात मात्रा को गलाने पर कितनी चाँदी मिलती है, इसका पता चलाया गया। इस काम के लिये कई बार सिलवर नाइट्रेट का मणिभीकरण किया गया और इसे चूने पर गला कर हाइड्रोजन में गरम करके शुद्ध चाँदी प्राप्त की गयी। नाइट्रिक ऐसिड को भी कई बार भभके द्वारा स्रवण करके शुद्ध किया। अति शुद्ध नमक के प्रयोग से सिलवर क्लोराइड बनाया। (२) शुद्ध अमोनियम क्लोराइड से कितना सिलवर क्लोराइड बनता है, यह भी पता लगाया। (३) दिये हुए चाँदी के भार से कितना सिलवर नाइट्रेट बनता है, यह भी मालूम किया। इस प्रकार

$$\frac{AgCl}{Ag} = \text{क}, \quad \frac{NH_4Cl}{AgCl} = \text{ख}, \quad \frac{AgNO_3}{Ag} = \text{ग}$$

यदि H = १.००७६, और N = १४.००८, तो इन निष्पत्तियों से चाँदी और क्लोरीन दोनों का परमाणुभार निकाल सकते हैं—(O = १६)—

यदि Ag = य, Cl = र

य + र = क य ... (१)

१४.००८ + ४.०३०४ + र = ख (य + र) ...(२)

य + ६२.००८ = ग य ...(३)

इनमें से किन्हीं दो समीकरणों से य, और र का मान निकाला जा सकता है।

प्रयोग से यह देखा गया कि चाँदी का परमाणुभार १०७·८८० और क्लोरीन का ३५·४५७ है।

चाँदी के गुण—चाँदी की श्वेत सुन्दर धात्विक आभा होती है। इसमें बहुत दृढ़ता होती है। ताँबे के साथ मिल जाने पर यह दृढ़ता और बढ़ जाती है। यह घनवर्धनीय और तन्य है; इसीलिये आभूषणों के बनाने में इतना काम आती है। शुद्ध चाँदी कुछ अधिक नरम होती है, अतः बहुधा इसमें ७½% ताँबा मिला रहता है। यह ताप और विद्युत् की सब से अच्छी चालक है। इसका द्रवणांक ६६१·५° है, अर्थात् लगभग वही तापक्रम जिस सीमा तक बुन्सन बर्नर की सहायता से मूषायें गरम की जा सकती है।

सिक्के में चाँदी का अनुपात निकालना—सिक्के की मिश्रधातु का एक टुकड़ा लेकर तौलो। इसे अस्थि-भस्म (boneash) की बनी खर्परा पर रख कर शुद्ध सीसे के साथ मफेल (muffle) भ्राष्ट्र (चित्र ६२) में गरम करो। इस भ्राष्ट्र में अग्निजित् मिट्टी की बनी कन्दु (oven) बाहर से ज़ोरों से गरम की जाती है। मफेल का मुँह ढीला बन्द रहता है, जिससे हवा भीतर जाती रहे। प्रतिक्रिया में ताँबे का उपचयन हो जाता है। ताम्र ऑक्साइड सीस ऑक्साइड में घुल जाता है। ये दोनों खर्परा में शोषित हो जाते हैं, और चाँदी रह जाती है।

पिघली चाँदी अपने आयतन का २२ गुना आयतन ऑक्सीजन का अपने में घोल सकती है। पर ठोस पड़ने पर यह ऑक्सीजन सनसना कर फिर बाहर निकल आता है। ऐसा होने पर चाँदी का पृष्ठ विचित्र रूप का हो जाता है। इस दृश्य को चाँदी का थुकन "spitting" कहते हैं।

चाँदी धातु निष्क्रिय पदार्थों में से है। यह ऑक्सीजन से प्रतिक्रिया नहीं करती, क्लोरीन के योग से यह सिलवर क्लोराइड देती है, ब्रोमीन और आयोडीन का भी इस पर प्रभाव इसी प्रकार का होता है, परन्तु सापेक्षतः धीरे धीरे ब्रोमाइड और आयोडाइड बनते हैं। गन्धक और चाँदी के योग से सिलवर सलफाइड, Ag_2S, बनता है। रबर के बढ़ये

में चवन्नी, अठन्नी इसीलिये काली पड़ जाती हैं (रबर में गन्धक होता है) ।

चित्र ६२—खर्पर विधि की मफेल भ्राष्ट्र

$$2Ag + S = Ag_2S$$

$$2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2$$

गन्धक के सान्द्र तेजाब और सभी सान्द्रता के शोरे के तेज़ाब को छोड़ कर और किसी अम्ल का चाँदी पर प्रभाव नहीं पड़ता। गन्धक के सान्द्र तेज़ाब के साथ गरम करने पर सिलवर सलफेट बनता है—

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

शोरे के तेजाब के साथ सिलवर नाइट्रेट—

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + 2H_2O + NO$$

विलयनों में सिलवर आयन सम्बन्धी प्रतिक्रियायें—(१) विलयनों में सभी सिलवर लवण क्लोराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइडों के साथ सिलवर हैलाइडों के अवक्षेप देते हैं जो नाइट्रिक ऐसिड में विलेय नहीं हैं—

$$AgNO_3 + HCl = AgCl \downarrow + HNO_3$$

$$AgNO_3 + KBr = AgBr \downarrow + KNO_3$$

$$AgNO_3 + KI = AgI \downarrow + KNO_3$$

अथवा

$$Ag^+ + Cl^+ \text{ (or } Br^- \text{ or } I^-) \rightarrow AgCl \text{ (or } AgBr \text{ or } AgI) \downarrow$$

अन्य अनेक ऐसिड आयनों के साथ भी सिलवर लवण अवक्षेप देते हैं पर वे अवक्षेप नाइट्रिक ऐसिड में विलेय हैं।

निम्न सिलवर लवण पानी में विलेय हैं—नाइट्रेट, सलफेट, क्लोराइड क्लोरेट, परक्लोरेट, और परमैंगनेट।

शेष लवण पानी में अविलेय हैं। सिलवर नाइट्रेट और उन ऐसिडों के विलेय लवणों के संसर्ग से भिन्न भिन्न रंगों के अवक्षेप आते हैं जिनका विस्तार नीचे दिया जाता है—

श्वेत अवक्षेप		हलका पीला अवक्षेप	भूरा अवक्षेप
१. क्लोराइड	६, मेटा फॉसफेट	ब्रोमाइड	आर्सीनेट
२. सायनाइड	७. ऑक्ज़ेलेट	**पीला अवक्षेप**	**लाल अवक्षेप**
३. थायोसायनेट	८. बोरेट	१. आयोडाइड	क्रोमेट
४. फेरोसायनाइड	९. सलफाइट	२. फॉसफेट	**काले अवक्षेप**
५. पायरोफ़ॉसफेट	१० थायोसलफेट	३ आर्सेनाइट	१. सलफाइड
		नारंगी अवक्षेप	२. हाइड्रौक्साइड
		फेरिसायनाइड	और अपचायक रसों से

सिक्कों में चाँदी—बाज़ार में जो चाँदी मिलती है उसमें थोड़ा सा ताँबा अवश्य मिला होता है, क्योंकि शुद्ध चाँदी के सिक्के बहुत नरम होंगे और उनसे काम न चलेगा। पुराने सिक्कों में १००० भाग में ९०० भाग के लगभग चाँदी होती थी। पर अब तो बहुत कम होती है। टकसालों में मफेल भट्ठियों में सीसा के साथ चाँदी को गला कर पता लगाते हैं कि इसमें कितनी चाँदी है। ताँबे का उपचयन हो जाता है। ताम्र ऑक्साइड पिघले सीसे में घुल जाता है, और चाँदी रह जाती है।

चाँदी के लवणों के विलयन में सोना या प्लैटिनम वर्ग के अतिरिक्त और चाहे, कोई भी धातु डाल दो, चाँदी अवक्षिप्त हो जायगी।

$$2AgNO_3 + Zn = ZnAg\,(NO_3)_2 + 2Ag$$
$$2AgNO_3 + Cu = Cu\,(NO_3)_2 + 2Ag$$

सिलवर आयन से धातु चाँदी अधिकांश सभी अपचायक रसों द्वारा मिल जाती है जैसे प्रकाश, नवजात हाइड्रोजन, आर्सीनाइट, फेरस लवण, ग्लूकोज़ आदि।

चाँदी के लवण

चाँदी का मुख्य ऑक्साइड Ag_2O है, पर एक परौक्साइड Ag_2O_2 भी पाया जाता है। सिलवर नाइट्रेट के विलयन में यदि कॉस्टिक सोडा का विलयन छोड़ा जाय तो सिलवर ऑक्साइड, Ag_2O, का अवक्षेप आवेगा क्योंकि सिलवर हाइड्रौक्साइड स्थायी नहीं है।

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + NaNO_3 + H_2O$$

इसे छान कर १००° पर सुखाया जा सकता है। यह काला चूर्ण है। १५३३० भाग पानी में केवल १ भाग घुलता है। विलयन में थोड़ी सी क्षारता होती है। कार्बनिक रसायन में नम (moist) रजत ऑक्साइड का अच्छा उपयोग होता है—

(१) वाम—क्लोरो सक्सिनिक $\xrightarrow[KOH]{}$ दक्षु-मेलिक ऐसिड

परन्तु—

वाम—क्लोरो सक्सिनिक ऐसिड $\xrightarrow[Ag_2O]{}$ वाम-मेलिक ऐसिड

(२) शुष्क Ag_2O से—

$$2C_2H_5I + Ag_2O = 2AgI + C_2H_5OC_2H_5$$

रजत ऑक्साइड ३००° तक गरम करने पर विभाजित हो जाता है और चाँदी मिलती है—

$$2Ag_2O \rightarrow 4Ag + O_2$$

यह ऑक्साइड अमोनिया में उसी प्रकार विलेय है जैसे रजत क्लोराइड।

रजत परौक्साइड, Ag_2O_2—इसे सच्चा परौक्साइड कहना कठिन है। यदि ३ प्रतिशत पोटैसियम परसलफेट, $K_2S_2O_8$, के विलयन के १००० c.c. लेकर इसमें १० प्रतिशत रजत नाइट्रेट के विलयन के १०० c.c.

मिलाये जायँ और यदि अवक्षेप को शीघ्र नीचे बैठा दिया जाय, तो रजत परौक्साइड मिलेगा। इसे मामूली कमरे के तापक्रम पर ही सुखाना चाहिये। यह काला चूर्ण पदार्थ है। अम्लों के योग से यह ऑक्सीजन देता है—

$$2Ag_2O_2 + 2H_2SO_4 = 2Ag_2SO_4 + O_2 + 2H_2O$$

यह इतना प्रबल उपचायक अर्थात् ऑक्सीकारक है कि अमोनियम लवणों को नाइट्रेटों में परिणत कर सकता है।

रजत कार्बोनेट, Ag_2CO_3—रजत नाइट्रेट के विलयन में यदि सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ा जाय, तो रजत कार्बोनेट का अवक्षेप आवेगा। यह सुखाने पर पीला सा चूर्ण देता है। रजत ऑक्साइड को कार्बन द्विऑक्साइड से संयुक्त करने पर भी यह बनता है।

रजत कार्बोनेट को गरम किया जाय तो ऑक्साइड मिलेगा।

$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$$

रजत फ्लोराइड, AgF—यह पानी में विलेय है; यद्यपि अन्य रजत हैलाइड पानी में अविलेय हैं। रजत कार्बोनेट और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से यह बनाया जा सकता है—

$$Ag_2CO_3 + 2HF = 2AgF + H_2O + CO_2$$

विलयन का मणिभीकरण करने पर इसके मणिभ मिलेंगे। यह आसानी से निर्जल नहीं किया जा सकता। इसका स्थायी हाइड्रेट $AgF.H_2O$ है। पानी को कीटाणु रहित करने में कभी कभी इसका उपयोग होता है।

रजत क्लोराइड, AgCl—प्रकृति में यह हौर्न सिलवर के रूप में पाया जाता है। रजत नाइट्रेट के विलयन में कोई भी क्लोराइड छोड़ने पर यह मिलता है—

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$

यह तप्त चाँदी पर क्लोरीन प्रवाहित करके भी बनाया जा सकता है। रजत क्लोराइड पानी और अम्लों में अविलेय है—१ लिटर पानी में १·६ मिलीग्राम के लगभग विलेय। पर अमोनिया, पोटैसियम सायनाइड अथवा हाइपो के विलयन में घुल जाता है। इन द्रव्यों के साथ निम्न संकीर्ण यौगिक बनते हैं—

$Ag(NH_3)_2Cl$, $KAg(CN)_2$, और $K_4Ag_2(S_2O_3)_3$

इनका उल्लेख पहले किया जा चुका है।

नम रजत क्लोराइड को कास्टिक सोडा और द्राक्षशर्करा (ग्लूकोज़) के साथ यदि उबाला जाय तो पहले श्याम-धूसर वर्ण का चूर्ण बनता है, और फिर धूसर चूर्ण रजत धातु का बनता है। शर्करा का उपचयन हो जाता है, और इससे भूरे रंग का विलयन बनता है।

$$\left.\begin{array}{c} 2AgCl + 2NaOH = Ag_2O + 2NaCl + H_2O \\ Ag_2O = 2Ag + O \\ \text{द्राक्षशर्करा} + O = \text{उपचित पदार्थ} \end{array}\right\}$$

रजत क्लोराइड को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर (अथवा पोटैसियम सायनाइड के साथ गलाने पर) चाँदी मिलती है—

$$4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4NaCl + 4Ag + 2CO_2 + O_2$$

हाइड्रोजन गैस के प्रवाह में गरम करने पर भी यह चाँदी देता है—

$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl$$

जस्ता और हलके गन्धक के तेजाब के योग से भी यह प्रतिक्रिया होती है—

$$2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag$$

अथवा—

$$\left.\begin{array}{l} Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H(\text{नवजात}) \\ 2AgCl + 2H = 2HCl + 2Ag \end{array}\right\}$$

यदि रजत क्लोराइड को पोटैसियम आयोडाइड या ब्रोमाइड के संपर्क में रक्खा जाय, तो यह रजत ब्रोमाइड और रजत आयोडाइड में परिणत हो जायगा। इसका कारण यह है कि रजत क्लोराइड की अपेक्षा रजत ब्रोमाइड या आयोडाइड कम विलेय है।

AgCl का विलेयता गुणनफल $= [Ag^+][Cl^-] = १\cdot२ \times १०^{-१०}$
AgBr का विलेयता गुणनफल $= [Ag^+][Br^-] = ३\cdot५ \times १०^{-१३}$
AgI का विलेयता गुणनफल $= [Ag^+][I^-] = १\cdot७ \times १०^{-१६}$

रजत ब्रोमाइड, AgBr—रजत नाइट्रेट के विलयन में पोटैसियम ब्रोमाइड का विलयन डालने पर रजत ब्रोमाइड का हलका पीला अवक्षेप मिलता है। यह अवक्षेप हलके अमोनिया विलयन में नहीं घुलता पर सान्द्र

अमोनिया में घुल जाता है। यह सुखाया जा सकता है, प्रकाश में यह क्लोराइड के समान नीला तो नहीं पड़ता, पर फिर भी इसमें पारिवर्तन अवश्य हो जाता है।

रजत ब्रोमाइड को गरम करने पर लाल द्रव मिलता है।

यह ब्रोमाइड भी हाइपो विलयन में विलेय है।

रजत आयोडाइड, AgI—यह रजत नाइट्रेट के विलयन में पोटैसियम आयोडाइड का विलयन मिलने पर अवक्षिप्त होता है। यह गहरे पीले रंग का होता है, और पानी में अन्य हैलाइडों की अपेक्षा बहुत कम विलेय है। यह सान्द्र अमोनिया में भी कम ही घुलता है। इसमें यह विचित्र बात है कि —४०° से १४७° तक के बीच के तापक्रमों पर यह गरम करने से सिकुड़ता और ठंडे किये जाने पर फैलता है।

रजत आयोडाइड पोटैसियम आयोडाइड के सान्द्र विलयन में काफी घुल जाता है। ऐसी अवस्था में $KAgI_2$ बनता है।

रजत क्लोरेट, $AgClO_3$—पानी में यदि रजत ऑक्साइड छितरा दिया जाय और क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो आरंभ में तो सिलवर क्लोराइड और हाइपोक्लोराइट बनते हैं, जैसे क्षार और क्लोरीन की प्रतिक्रिया में बना करते हैं, पर हाइपोक्लोराइट शीघ्र ही रजत क्लोरेट में परिवर्तित हो जाता है। यह विलेय लवण है, अतः छान कर इसमें से रजत क्लोराइड दूर किया जा सकता है।

$$Ag_2O + Cl_2 = AgCl + AgClO$$

$$3Ag_2O + 3Cl_2 = AgClO_3 + 5AgCl$$

रजत सलफाइड, Ag_2S—यह आर्जेण्टाइट अयस्क के रूप में प्रकृति में पाया जाता है। यदि रजत नाइट्रेट को पानी में घोल कर उसमें हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय, तो रजत सलफाइड का काला अवक्षेप आवेगा जो नाइट्रिक ऐसिड में विलेय है।

रजत सलफाइट, Ag_2SO_3—यह रजत नाइट्रेट और सोडियम सलफाइट के विलयनों को मिलाने पर बनता है। यह पानी और सलफ्यूरस ऐसिड में अविलेय है और गरम करने पर विभाजित हो जाता है—

$$Ag_2SO_3 \rightarrow Ag_2O + SO_2$$

रजत सलफेट, Ag_2SO_4—चाँदी को तीव्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह बनता है—

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

रजत कार्बोनेट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से भी यह बन सकता है। रजत सलफेट पानी में कम विलेय है, पर सलफ्यूरिक ऐसिड के आधिक्य में अच्छी तरह घुल जाता है। यदि सिलवर नाइट्रेट के विलयन में अमोनियम सलफेट का सान्द्र विलयन डाला जाय तो रजत सलफेट का सफेद् अवक्षेप आवेगा।

यह $Ag_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ के समान फिटकरी भी बनाता है।

रजत थायोसलफेट, $Ag_2S_2O_3$—रजत नाइट्रेट के विलयन को यदि सोडियम थायोसलफेट (हाइपो) के सान्द्र विलयन में थोड़ा थोड़ा छोड़ा जाय तो धूसर वर्ण का अवक्षेप आवेगा। इसे अच्छी तरह धो डाला जाय और फिर अमोनिया में घोल कर नाइट्रिक ऐसिड से पुनः अवक्षिप्त किया जाय और जो अवक्षेप आवे उसे छन्ना कागजों के बीच में रख कर सुखा लिया जाय। ऐसा करने पर वर्फ के समान श्वेत पदार्थ मिलेगा।

पर यदि उलटा किया जाय, अर्थात् रजत नाइट्रेट के शिथिल विलयन में यदि सोडियम थायोसलफेट का विलयन तब तक मिलाया जाय जब तक हलका पर स्थायी अवक्षेप न आ जाय, और इस अवक्षेप को छान कर दूर कर दिया जाय, और फिर छने हुए विलयन में एलकोहल मिला कर अवक्षेप लाया जाय, तो एक मणिभीय पदार्थ मिलेगा जो सोडियम सिलवर थायोसलफेट का है।

यदि हाइपो के विलयन में सिलवर क्लोराइड को संतृप्तता तक घोला जाय तो जो विलेय संकीर्ण यौगिक मिलता है वह $2Na_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot H_2O$ का है।

रजत नाइट्राइड, Ag_3N—विस्फोटक चाँदी—Fulminating silver—तुरत के अवक्षिप्त सिलवर ऑक्साइड पर अमोनिया का योग करने से यह बनता है। यह काला विस्फोट चूर्ण है।

रजत नाइट्राइट, $AgNO_2$—सोडियम नाइट्राइट का कुछ गरम विलयन यदि रजत नाइट्रेट के विलयन में मिलाया जाय, तो इस मिश्रण के ठंढा

करने पर सफेद मणिभीय अवक्षेप रजत नाइट्राइट का मिलेगा। यह गरम करने पर विभाजित हो जाता है।

रजत नाइट्रेट, $AgNO_3$—चाँदी के लवणों में यह सब से प्रसिद्ध है। यह चाँदी को नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर बनाया जाता है। विलयन के मणिभीकरण करने पर यह समचतुर्भुजीय नीरंग मणिभ देता है।

रजत नाइट्रेट के मणिभों में पानी नहीं होता। ये मणिभ पानी में बहुत घुलते हैं—०° पर १०० ग्राम पानी में १२१.६ ग्राम। गरम पानी में जितना भी चाहो रजत नाइट्रेट घोल लो, यहाँ तक कि चाहे यह कहो कि १३३° पर १०० ग्राम में १६४१ ग्राम रजत नाइट्रेट घुला है अथवा यह कि १०० ग्राम पिघले रजत नाइट्रेट में ५.१५ ग्राम पानी घुला है।

रजत नाइट्रेट २१२° पर पिघलता है। और अधिक गरम किये जाने पर पहले यह रजत नाइट्राइट देता है, पर रक्त तप्त होने पर चाँदी, नाइट्रोजन के ऑक्साइड, नाइट्रोजन और ऑक्सीजन देता है। मुख्य प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

डाक्टरों के यहाँ रजत नाइट्रेट को लूनर कॉस्टिक कहते हैं। इसमें कार्बनिक पदार्थ को उपचित करने की क्षमता है। आँखों के रोहे दूर करने में इसके विलयन का उपयोग है।

रजत नाइट्रेट से हाथ पर और कपड़ों पर काले दाग़ पड़ जाते हैं। अतः इसका उपयोग धोबी लोग निशान लगाने के लिये कर सकते हैं। सिर के बालों को काला करने के काम भी यह आता है।

रजत फॉसफेट, Ag_3PO_4—किसी भी विलेय ऑर्थो फॉसफेट के विलयन को रजत नाइट्रेट के विलयन में छोड़ने पर सामान्य रजत ऑर्थो फॉसफेट, Ag_3PO_4, का पीला अवक्षेप आता है; गरम करने पर इसका रंग भूरा पड़ जाता है। चाँदी के और भी कई फॉसफेट ज्ञात हैं।

रजत एसिटिलाइड, Ag_2C_2—रजत नाइट्रेट के पानी के विलयन में यदि एसिटिलीन गैस प्रवाहित की जाय तो श्वेत अवक्षेप आता है जो संभवतः आरम्भ में $[Ag_2C_2.AgNO_3]$ है, पर बाद को Ag_2C_2 हो जाता है।

रजत सायनाइड, AgCN—रजत नाइट्रेट और पोटैसियम सायनाइड के विलयन को मिलाने पर दही सा जो सफेद अवक्षेप आता है वह रजत सायनाइड का है। यदि पोटैसियम सायनाइड ज्यादा पड़ जायगा तो यह अवक्षेप घुल जायगा, और संकीर्ण यौगिक, $KAg(CN)_2$, बनेगा। रजत सायनाइड गरम किये जाने पर चाँदी देता है।

रजत थायोसायनेट, AgCNS—रजत नाइट्रेट के विलयन में पोटैसियम थायोसायनेट विलयन छोड़ने पर श्वेत अवक्षेप रजत थायो-सायनेट का आता है। पोटैसियम थायोसायनेट के आधिक्य होने पर यह अवक्षेप घुल जाता है और $KAg(CNS)_2$ बनता है।

दर्पण बनाना

दर्पण बनाने से हमारा अभिप्राय उस क्रिया से है जिस के द्वारा साधारण काँच की पट्टिका के एक पृष्ठ पर चाँदी चढ़ायी जाती है। सन् १८४० से पहले तो दर्पण बनाने में चाँदी नहीं चढ़ाते थे, बल्कि यह करते थे कि काँच के एक पृष्ठ पर वंग-पत्र बिछा देते थे, और फिर उस पर पारा मलते थे। पारा और वंग का संरस काँच पर चढ़ कर दर्पण बना देता था। सन् १८३५ में लीबिग (Liebig) ने यह देखा कि यदि काँच के किसी बर्तन में अमोनियक रजत नाइट्रेट के विलयन को एलडीहाइड के साथ गरम किया जाय तो बर्तन चारों ओर से दर्पण की भाँति चमकने लगता है। बात यह है कि बर्तन के भीतरी पृष्ठ पर चाँदी के छोटे छोटे कण जमा हो गये हैं।

काँच पर चाँदी चढ़ाने के अनेक नुसखे हैं। एक नीचे दिया जाता है—

(१) ८० ग्राम रजत नाइट्रेट (सिलवर नाइट्रेट) और १२० ग्राम अमोनियम नाइट्रेट को एक लीटर पानी में अलग घोलो। तीसरे बर्तन में ८०० c.c. पानी लो और इसमें दोनों विलयनों के १००-१०० c.c. मिलाओ, मिश्रण को थोड़ी देर रख छोड़ो, और ऊपर से साफ विलयन को निथार लो।

(२) १५ ग्राम चीनी में १५ ग्राम सिरका मिला कर ५० c.c. पानी में आधे घंटे उबालो। इस प्रकार विपर्यस्त शर्करा (invert sugar) बन गयी। इसे ठंढा कर लो और इसका आयतन पानी मिला कर १२० c.c. लो।

दर्पण बनाने के लिये बिलकुल चौरस मेज लेनी चाहिये। काँच के प्रति वर्ग इंच के लिये १५ c.c. विलयन नं० १ लो और इसमें ७-१०%

चीनी का ऊपर तैयार किया गया विलयन मिलाओ। जल्दी से उलट पुलट कर या हिला कर दोनों विलयनों को अच्छी तरह मिला लो और शीघ्रतापूर्वक सावधानी से काँच पर सब जगह बराबर छोड़ दो। अपचयन (या अवकरण) प्रतिक्रिया तत्क्षण आरम्भ हो जाती है। विलयन का रंग गुलाबी, फिर बैंगनी और अन्त में काला पड़ जाता है, और ७ मिनट में विलयन फिर पारदर्शक हो जाता है।

बस काँच पर चाँदी चढ़ गयी। इस पर फिर चपड़ा या कोपल की वार्निश चढ़ा दो। ऐसा करने से चांदी की तह की रक्षा होगी, फिर ऊपर से लाल लैड (red lead) का पेंट कर दो।

फोटोग्राफी में चाँदी के लवणों का उपयोग

सन् १८२५ के लगभग नीप्से डि-सेंट विक्टर (Niepce de Saint Victor) ने फोटोग्राफी का पहली बार सिद्धान्त निकाला। उसने यह देखा कि बूडिया का शिलाजीत धूप में रख छोड़ने पर ऐसा परिवर्त्तित हो जाता है कि वह कार्बनिक विलायकों में फिर नहीं घुलता। प्रकाश द्वारा यह परिवर्तन हुआ।

वस्तुतः १८३८ में डैगुरे (Daguerre) ने प्रकाश द्वारा चित्र उतारने का पहला प्रयोग किया। उसने देखा कि यदि चाँदी का पालिश किया हुआ प्लेट लिया जाय और इस पर आयोडीन की वाष्प या इसका विलयन छोड़ा जाय तो रजत आयोडाइड उसी स्थान पर केवल बनेगा जहां रोशनी न पड़ रही हो।

आज कल जिलेटिन-सिलवर ब्रोमाइड के जो काग़ज़ फोटोग्राफी में काम आते हैं उनका प्रयोग मेडॉक्स (Maddox) ने १८७१ में पहली बार किया था। फोटोग्राफी में केमरा का प्रयोग फॉक्स टेल्बो (Talbot) ने १८४१ में पहली बार किया।

फोटोग्राफिक प्लेट—काँच के प्लेटों पर जिलेटिन में आलम्बित (suspended) सिलवर ब्रोमाइड (जिसमें थोड़ा सा सिलवर आयोडाइड भी मिला होता है) का पर्त चढ़ा रहता है। सिलवर हैलाइड के कण कितने बड़े हैं, इस पर इन प्लेटों की आलोक-ग्राहकता निर्भर है। इन प्लेटों पर केमेरा द्वारा जब रोशनी पड़ती है, तो प्रत्यक्ष तो कोई परिवर्त्तन नहीं मालूम होता, पर फिर भी प्लेट पर गुप्त चित्र (latent image) खिंच जाता है। जिन स्थलों पर रोशनी पड़ी है, वहाँ वह चित्र उभारा जा सकता है। गुप्त चित्र को

उभारने का नाम "डेवेलप" करना है। इस विधि में रजत लवण को अपचित करके चाँदी में परिणत कर लेते हैं। जिन रसों का प्रयोग इस काम के लिये होता है, उन्हें "डेवेलपर" कहते हैं।

सभी डेवेलपर प्रबल अपचायक रस हैं। अपचायकों में सब से मामूली तो फेरस ऑक्ज़ेलेट है, पर जिनका उपयोग होता है उनमें से अधिकांश ऐमिनो-फीनोल हैं। सिलवर ब्रोमाइड पर उनकी प्रतिक्रिया इस प्रकार होती है—

$$AgBr + H\text{य} = Ag + HBr + \text{य}$$ ।

गुप्त चित्र में सूक्ष्म सा जो चाँदी का कण है वह इस प्रतिक्रिया में उत्प्रेरक का काम करता है।

डेवेलप करना—डेवेलेप करने का काम "डार्करूम" अर्थात् अंधेरे कमरे में किया जाता है। यदि कुछ देखना हुआ तो लाल रोशनी का प्रयोग कर सकते हैं। दो डेवेलपरों के नुसखे यहाँ दिये जाते हैं—

(१) पायरोगैलोल डेवेलपर—५ औंस पानी में ३० ग्रेन सोडियम सलफाइट, २० ग्रेन सोडियम कार्बोनेट, और १० ग्रेन पायरोगैलोल। तीनों दिये गये क्रम से ही मिलाने चाहिये।

(२) मीटोल-हाइड्रोक्विनोन डेवेलपर—मीटोल ७ ग्रेन; हाइड्रोक्विनोन ३० ग्रेन; सोडियम सलफाइट के मणिभ २२० ग्रेन; सोडियम कार्बोनेट ४०० ग्रेन; पानी १० औन्स। १०% पोटैसियम ब्रोमाइड का विलयन २० बूँद।

चित्र पक्का करना ("फिक्स" करना)—उभारे हुये चित्र में बिम्ब चाँदी के कण और सिलवर ब्रोमाइड का बना होता है। इसमें से सिलवर-ब्रोमाइड को अलग करना है। चित्र पक्का करने के लिए किन्हीं भी ऐसे रसों का उपयोग किया जा सकता है जो सिलवर ब्रोमाइड को तो घोल लें पर चाँदी पर जिनका असर न हो। यह काम मुख्यत: हाइपो, सोडियम थायोसलफेट, से ही लिया जाता है।

$$2AgBr + 3Na_2S_2O_3 = Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] + 2NaBr$$

इस प्रकार सोडियम सिलवर थायोसलफेट बन जाता है जो विलेय है। जब चित्र पक्का हो जाय तो प्लेट को अच्छी तरह धो डालना चाहिये, नहीं तो धीरे धीरे चांदी के कणों पर भी हाइपो का प्रभाव पड़ने लगेगा। अब प्लेट को सुखा लेना चाहिये।

इस प्रकार यदि हाइपो की सहायता से सिलवर ब्रोमाइड दूर न किया जाय तो प्रकाश में लाने पर डेवेलप किया गया प्लेट फिर खराब हो जायगा।

इस प्रकार फोटोग्राफी में **नेगेटिव** प्लेट बन गया। इसे नेगेटिव इसलिये कहते हैं कि इसमें काली चीज सफेद और सफेद चीज काली दिखायी पड़ती है।

चित्र को काग़ज़ पर उतारना—प्रिंटिंग—नेगेटिव प्लेट पर जो तसवीर है उसकी दूसरी तसवीर सिलवर ब्रोमाइड लगे खास काग़ज़ों पर उतारी जाती है। उलटी तसवीर की फिर जो उलटी तसवीर बनेगी वह वस्तुतः सीधी असली तसवीर होगी। इसे **पोज़िटिव** कहते हैं। तसवीरें छापने के कागजों में वेलॉक्स (Velox) मुख्य हैं। इन काग़ज़ों पर अंडे की सफेदी में मिला हुआ सिलवर क्लोराइड लगा होता है। ये कई जातियों के बिकते हैं। वेलॉक्स पेपर को अंधेरे कमरे में लाल रोशनी से १० फुट दूर ही रखना चाहिये।

अंधेरे कमरे में इस काग़ज़ को फ्रेम में लगा लेते हैं, और इसके एक ओर नेगेटिव रखते हैं। फिर नेगेटिव पर दो चार सैकेंड रोशनी पड़ने देते हैं। यह रोशनी नेगेटिव में होकर के छापने के काग़ज़ पर पड़ती है, और वहाँ प्रतिक्रिया करती है।

इस काग़ज़ को प्लेट की ही भांति "डेवेलेप" और "फिक्स" कर लिया जाता है।

टोनिंग अथवा उत्कर्षण—काग़ज़ पर जो चित्र बनता है उसका रंग कुरूप लाल होता है जो देखने में अच्छा नहीं लगता। इसलिए इसके उत्कर्ष की आवश्यकता होती है। काग़ज़ को स्वर्ण-क्लोराइड ($HAuCl_4$) के विलयन में छोड़ते हैं। ऐसा करने पर जहाँ जहां चांदी के कण थे, वहां वहां सोने के कण आ जाते हैं।

$$HAuCl_4 + 3Ag = HCl + 3AgCl + Au$$

वस्तुतः चांदी के कण नीचे दब जाते हैं, और ऊपर सोने के सूक्ष्म कणों का आवरण इन पर चढ़ जाता है।

बहुधा लोग फिक्स करते समय ही उत्कर्षण भी कर लेते हैं।

नेगेटिवों का संशोधन—कभी कभी नेगेटिव में बिम्ब उचित रूप से चटक

नहीं होता है। या इसके चांदी के कणों को और अधिक गहरा (intensify) करना पड़ता है, या हलका (reduce)।

गहरा करने के लिये प्रकर्षकों (intensifier) का उपयोग किया जाता है। प्लेट को मरक्यूरिक क्लोराइड में रखते हैं, और फिर अमोनिया का विलयन डालते हैं अथवा दुबारा डेवेलप करते हैं। ऐसा करने पर पारे के कण चित्र पर जम जाते हैं और चित्र चटक हो जाता है।

चित्र हलका करने के लिये अवकर्षकों (reducer) का उपयोग किया जाता है। ये चाँदी के कुछ कणों को घोल लेते हैं। बहुधा पोटैसियम परमैंगनेट और पोटैसियम परसलफेट के विलयनों का मिश्रण इस काम के लिये लिया जा सकता है अथवा पोटैसियम फेरिसायनाइड और हाइपो का विलयन।

सोना, स्वर्ण, गोल्ड, औरम, Au

स्वर्ण धातु साधारण परिचित धातुओं में सब से अधिक मूल्यवान है। संसार के समस्त सोने का २ प्रतिशत सोना प्रतिवर्ष भारत की खानों से निकलता है। सोने की दृष्टि से हमारे देश की गिनती आठवीं है। भारतवर्ष का अधिकांश सोना मैसूर की खानों से निकलता है। सन् १९३२ में यहाँ से ३२९,५७५ औन्स सोना निकला जब कि समस्त भारतवर्ष की उपज ३६६,६८२ औन्स थी। कोलर क्षेत्र में लगभग ५ खानें सोने की हैं।

थोड़ा सा सोना (६० औन्स के लगभग) सिंहभूमि, वर्मा, अनन्तपुर, धारवार, नीलगिरि और अन्य स्थानों में भी होता है।

कोलर खानों से सोना संरस और सायनाइड विधियों से ही बड़ी आसानी से निकल आता है।

कोलर खानों से सोना—यहाँ खानों के ५ विभाग हैं—मैसूर, कैस्पियन रीफ, ऊरगाँव, नन्दीद्रुग और बालाघाट। यहाँ प्रतिवर्ष ६०,००० टन सोने से युक्त प्रस्तर खनिज की खुदाई की जाती है जिनसे २८,००० औन्स सोना निकलता है। खनिज प्रस्तर क्वार्ट्ज़ के हैं जिनका रंग कहीं सफेद और कहीं नीलायमान धूसर है। इनमें कहीं कहीं तो प्रत्यक्ष सोना झलकता है।

इस प्रस्तर से सोना निम्न प्रकार निकालते हैं—

(१) अयस्क या खनिज को अच्छी तरह कूटते और फिर इसकी पिसाई करते हैं।

(२) फिर पिसे हुए अयस्क में पारा मिला कर संरस बनाते हैं।

(३) अन्त में भभके में संरस का स्रवण कर पारा उड़ा देते हैं, और सोना बच जाता है।

पिसाई के लिये मूसल चक्कियाँ (stamp mills) हैं। इनकी ओखली (mortar box) ५१" लम्बी, ११" चौड़ी और २½" गहरी होती है और प्रत्येक मूसल १२५० पौंड बोझ का होता है, और बिजली के मोटर के द्वारा प्रति मिनट ७½ इञ्च की ऊँचाई से गिरकर ९६ बार चोट करता है।

इन ओखलियों के सामने ही १० फुट लम्बी, ५ फुट चौड़ी संरसीकरण की पट्टिकायें कुछ ढाल पर लगी होती हैं। यह पट्टिकायें ताँबे की होती हैं जिन पर पारे का संरस चढ़ा होता है। ताँबे में से यह पारा ही अयस्क के सोने से संयुक्त होकर संरस बनाता है। हर दो घंटे पर ताँबे की पट्टिकायों पर फिर पारा चढ़ाया जाता है। सोने और पारे का जो संरस बना उसे पृथक् कर लेते हैं, शेष बचा पारा पट्टिकाओं के नीचे सामने की ओर बने प्यालेनुमा कूपों में बहा लिया जाता है।

सोना और पारे के संरस को भभकों में रखते हैं और फिर पारे को उड़ा कर दूर कर लेते हैं। पारे की ये भापें ठंढी करके फिर द्रव कर ली जाती हैं, और इस पारे का फिर संरसीकरण में उपयोग होता है। भभके में जो सोना बचा उसके "बार" बना लिये जाते हैं। इनका भार ११५० औन्स (३०-३५ सेर) तक होता है।

इस संरस विधि से खान का ७०-८० प्रतिशत सोना निकल आता है। फिर भी २०-३० प्रतिशत पत्थर में मिला रह जाता है इस बचे खुचे सोने से संयुक्त अयस्क को "टेलिंग" (tailing) या पुच्छल अयस्क कहते हैं। इस अयस्क को फिर महीन पीसा जाता है और फिर इसमें पारा मिला कर संरस बनाते हैं। इस प्रकार कुछ और (१०-१५%) सोना निकल आता है।

कहीं कहीं के पुच्छल अयस्क में लोहा या लोह माक्षिक भी मिला होता है। अतः चुम्बकीय विधि से इसे अलग कर देते हैं।

अब शेष सोना निकालने के लिये कम्बल-सान्द्रीकरण (blanket concentration) विधि का प्रयोग किया जाता है। पिसे हुए पुच्छल अयस्क को ऊनी-सूती कम्बल की बनी कई परत की दरियों पर छोड़ते हैं। अयस्क के जिस भाग में सोना कम होता है वह तो ऊपर के परत पर रह जाता है, और जिस भाग में अधिक सोना होता है, वह भारी होने के कारण नीचे के परतों पर आ जाता है। इन नीचे के कम्बलों को धुलाई

के हौज़ों में ले जाते हैं, और इन पर चूना भुरक देते हैं। पानी में सोने का सान्द्र अयस्क चला आता है। अब इसमें पारा और कुछ पोटैसियम सायनाइड छोड़ते हैं। सायनाइड के संपर्क से सोने के कण साफ हो जाते हैं, और इन साफ कणों का पारे के साथ संरस आसानी से बनता है। पारे और सोने के संरस से सोना पूर्ववत् निकाल लिया जाता है। इस प्रकार १०-१५ प्रतिशत सोना और प्राप्त हो जाता है।

अब जो अन्तिम पुच्छल अयस्क में १०-१५ प्रतिशत सोना बचा उसे सायनाइड विधि से अलग करते हैं। अयस्क में पोटैसियम सायनाइड का विलयन मिलाते हैं। सोने का संकीर्ण विलेय यौगिक बन जाता है। इसे छानते हैं, और छने हुये विलयन को जस्ते के सन्दूकों में भर कर रखते हैं। ऐसा करने पर सोने का अवक्षेप आ जाता है। इसे तपा कर शोध लेते हैं।

कुटा हुआ अयस्क
| मूसल चक्की में
पिसा अयस्क
| संरस विधि

सोने का संरस
| भभके से
सोना
७०-८०%

पुच्छल अयस्क
२०-३०% सोना
| चुम्बक द्वारा
लोहे रहित अयस्क
| कम्बल सान्द्रीकरण
सान्द्र पुच्छल अयस्क

अन्तिम पुच्छल अयस्क
| KCN
विलेय संकीर्ण स्वर्ण सायनाइड
| Zn
सोना
५ १०%
| तपाकर
शुद्ध सोना

| पारा
सोने का संरस
| भभके से
सोना
१५%

धातुकर्म की रासायनिक प्रतिक्रियायें—सोना अधिकतर तो खानों में मुक्त अवस्था में ही मिलता है, इसमें चाँदी, और कभी कभी लोहे, बिसमथ, प्लैटिनम या पैलेडियम के भी सूक्ष्मांश मिले होते हैं। सोने का एक उल्लेखनीय अयस्क **बिसमथ औराइट**, Au_3Bi_4 (bismuth aurite) भी है, और एक **केलेवेराइट**, $AuTe_2$, (calaverite) हैं।

भारतवर्ष में कोलर क्षेत्र की खानों से जिस प्रकार सोना प्राप्त किया जाता है इसका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। इसके प्राप्त करने की दो विशेष विधियाँ हैं—१. क्लोरीन-निष्कर्षण विधि, २. मैक आर्थर फोरस्ट की सायनाइड विधि।

क्लोरीन निष्कर्षण (extraction) **विधि**—अयस्क का पहले जारण करते हैं। ऐसा करने पर इसका गन्धक या संखिया अलग हो जाता है और अयस्क खनिज भी रन्ध्रमय हो जाता है। फिर इन्हें झूठे पेंदे के कुण्डों में रखते हैं, और पानी से तर कर देते हैं। नीचे से क्लोरीन गैस प्रविष्ट करके इससे संतृप्त कर देते हैं। क्लोरीन की प्रतिक्रिया से सोना स्वर्ण क्लोराइड में परिणत हो जाता है जो विलेय है। एसबेस्टस द्वारा इसे छान लेते हैं। विलयन में फेरस सलफेट मिलाने से स्वर्ण का अवक्षेप आ जाता है।

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$$

$$AuCl_3 + 3FeSO_4 = Au + FeCl_3 + Fe_2 (SO_4)_3$$

मैकआर्थर-फौरस्ट की सायनाइड (MacArthur and Forrest) **विधि**—हवा के ऑक्सीजन की विद्यमानता में सोना पोटैसियम सायनाइड के विलयन में घुल जाता है। कॉस्टिक पोटाश बनने के कारण विलयन क्षारीय हो जाता है—

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K Au (CN)_2 + 4KOH$$

इस काम के लिये सीमेंट, लकड़ी या लोहे की बड़ी बड़ी नादें (या कुंड) बना लिये जाते हैं। इनके लकड़ी के पेंदे झूठे होते हैं जिनमें छेद होते हैं, और कैनवस की चटाइयाँ रक्खी होती हैं। चटाइयों पर अच्छी तरह धोया गया माक्षिक (पायराइटीज़) अयस्क रक्खा जाता है। १२-२४ घंटे बराबर पोटैसियम सायनाइड का ०·३ प्रतिशत विलयन इस अयस्क में रिसता रहता है। सारा सोना इस सायनाइड विलयन में घुल जाता है।

विलयन में जस्ता के ताजे छीलन या जस्ता-सीसा युग्म डालते हैं। ऐसा करने पर सोने का अवक्षेप आ जाता है—

$$2KAu(CN)_2 + Zn = 2Au + K_2Zn(CN)_4$$

सोने का शोधन—इन विधियों से तैयार किये गये सोने में कुछ अंश एण्टीमनी, ताँबा, सीसा आदि धातुओं का होता है। इस अशुद्ध धातु को मूषा में सुहागा और शोरा के साथ मिला कर तपाते हैं। पिघली धातु की सतह पर जो मैल तैरने लगता है उसे काँछ कर अलग कर देते हैं।

अब भी सोने में शायद कुछ चाँदी बच रहे। इस पर गरम नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया करते हैं। ऐसा करने से चाँदी घुल जाती है, और सोना शुद्ध बच रहता है।

चाँदी-सोना मिले सिक्कों में से सोना और चाँदी अलग करनी हो तो १·८५ घनत्व के सान्द्र गन्धक के तेजाब के साथ गरम करते हैं। गरम होने पर रजत सलफेट बन कर चाँदी अम्ल में घुली रह जाती है और शुद्ध सोना अलग हो जाता है।

हमारे देश में सुनार आभूषणों के ताँबे या चाँदी से सोना निम्न प्रकार अलग करते हैं—आभूषणों में तौल से दुगुनी चाँदी मिला कर गलाते हैं। गले हुये ताँबे-चाँदी-सोने के मिश्रण को पानी में छोड़ देते हैं। धातु छोटे मोती के समान गोलियों में पृथक् हो जाती है। अब इन गोलियों को शोरे के तेजाब के साथ गरम करते हैं। चाँदी और ताँबा तो इस तेज़ाब में घुल जाते हैं पर सोना बचा रह जाता है, इसे छान लेते हैं। सोने को अब नौसादर के साथ गरम करते हैं, इस प्रकार यह शुद्ध रूप में निकल आता है।

शेष विलयन में से चाँदी निकालने के लिये इसमें ताम्रपत्र छोड़ते हैं चाँदी का अवक्षेप आ जाता है।

सोने के गुण—सुनहरी चमकती हुई इस धातु से सभी परिचित हैं। सोने के बहुत महीन पत्र बनाये जा सकते हैं जिनमें से हरी रोशनी बाहर निकलती है। ०·०००० ८ m. m. पतले पत्र तक बनाये जा सके हैं। यह बड़ी ही मृदु धातु (यद्यपि सीसे से कठोर) है, और इसके तार भी बारीक खिंच सकते हैं। १ इंच के घन सोने को पीटकर इतना पतला किया जा सकता है कि एक एकड़ जमीन ढक जाय। सोने का घनत्व १६·३ है और द्रवणांक १०६४°।

सोने पर वायु का कुछ भी प्रभाव नहीं पड़ता। आयोडिक ऐसिड और सेलेनिक ऐसिड को छोड़ कर किसी अम्ल की भी इससे प्रतिक्रिया नहीं होती, क्षारों का भी प्रभाव नहीं पड़ता।

सोने पर हैलोजनों की प्रतिक्रिया सफल होती है। इसी कारण अम्लराज में (नाइट्रिक और हाइड्रोक्लोरिक के सान्द्र ऐसिडों के गरम विलयन में) यह घुल जाता है और घुलने पर क्लोरऔरिक ऐसिड बनता है—

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2HAuCl_4$$

पोटैसियम सायनाइड के विलयन में सोना घुलता है, इसका उल्लेख पहले किया जा चुका है। सोडियम सलफाइट और थायोसलफेट में भी घुलता है।

कोलॉयडल सोना (श्लैष स्वर्ण)—यह या तो ब्रेडिग (Bredig) की विधि से तैयार किया जाता है। (अर्थात् पानी में सोने के विद्युत्द्वारों के बीच विद्युत्चाप बना कर), अथवा स्वर्ण क्लोराइड के विलयन के अपचयन से बनता है।

०·१ ग्राम स्वर्ण क्लोराइड को ३० c.c. स्रवित जल में घोलो। इसमें फिर ४०० c.c. उबलता हुआ स्रवित जल मिलाओ। अब इसमें ०.०५ अणु विलयन रोशील लवण का (Rochellesalt) बूंद बूंद करके २ c.c. के लगभग डालो। ऐसा करने पर सोने का श्लैष विलयन (या विलय) मिलेगा जिसका रंग पहले तो नीला होता है, पर कण ज्यों ज्यों बड़े होते जाते हैं, इसका रंग लाल होता जाता है।

स्वर्ण क्लोराइड के विलयन में फॉसफोरस को ईथर में घोल कर मिलाने पर अथवा टैनिक ऐसिड के जलीय विलयन को मिलाने पर भी कोलॉयडल सोना (श्लैष स्वर्ण) प्राप्त होता है।

स्टैनिक क्लोराइड से युक्त स्टैनस क्लोराइड का विलयन यदि स्वर्ण क्लोराइड के विलयन में छोड़ा जाय तो श्लैष स्वर्ण तो प्राप्त होता ही है, इसके साथ साथ स्टैनिक क्लोराइड का विलयन भी उदविच्छेदित होकर श्लैष स्टैनिक ऐसिड देता है। दोनों श्लैषों (colloids) का यह मिश्रण सुन्दर नील-रक्त रंग का होता है। अतः इसे "पर्पिल आव् केसियस" (purple of Cassius—कैसियस का नील-रक्त) कहते हैं।

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 2Au + 3SnCl_4$$
$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + 4HCl$$

श्लैष स्टैनिक ऐसिड श्लैष सोने की रक्षा करता है।

परमाणुभार—ड्यूलाँ और पेटी के नियमानुसार हिसाब लगाने पर सोने का परमाणुभार २०० के निकट ठहरता है। इसका रासायनिक तुल्यांक भार निम्न विधियों द्वारा निकाला गया—(१) स्वर्ण क्लोराइड, $AuCl_3$, की ज्ञात मात्रा से कितना रजत क्लोराइड, $3AgCl$, बना यह जान कर; (२) विद्युत् रासायनिक विधि से; (३) पोटैसियम ब्रोम-औरेट की ज्ञात मात्रा गरम करके कितना सोना मिला, इसका हिसाब लगाकर। इन विधियों से यह परमाणुभार १९७·२१ निकलता है।

स्वर्ण ऑक्साइड—Au_2O और Au_2O_3—सोने के दो ऑक्साइड ज्ञात हैं—औरस और औरिक। औरस क्लोराइड, $AuCl$, के विलयन में यदि ठंढे तापक्रम पर कास्टिक सोडा मिलाया जाय तो औरस हाइड्रौक्साइड या औरस ऑक्साइड, Au_2O, मिलेगा—

$$2AuCl + 2NaOH = 2AuOH + 2NaCl$$
$$= Au_2O + H_2O + 2NaCl$$

यदि औरिक क्लोराइड के विलयन में सोडियम ऐसीटेट डाल कर उबाला जाय, तो औरिक क्लोराइड का विभाजन और उदविच्छेदन दोनों साथ साथ होते हैं, और औरस ऑक्साइड बन जाता है—

$$AuCl_3 \rightarrow AuCl + Cl_2$$
$$2AuCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Au_2O + 2HCl$$

यदि औरिक क्लोराइड के विलयन को मेगनीशिया के आधिक्य के साथ गरम किया जाय तो औरिक हाइड्रौक्साइड, $Au(OH)_3$, का अवक्षेप आवेगा जिसे सावधानी से गरम करने पर औरिक ऑक्साइड मिलेगा।

$$2AuCl_3 + 3Mg(OH)_2 = 3MgCl_2 + 2Au(OH)_3$$
$$2Au(OH)_3 = Au_2O_3 + 3H_2O$$

यदि औरिक हाइड्रौक्साइड को एलकोहलिक पोटाश के साथ गरम किया जाये तो यह सोना देगा।

औरिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप कास्टिक पोटाश के विलयन में घुल जाता है, विलयन का शून्य में मणिभीकरण करने पर पोटैसियम औरेट, $KAuO_2$, के मणिभ बनते हैं—

$$Au(OH)_3 + KOH = KAuO_2 + 2H_2O$$

सोने के दोनों ऑक्साइड अस्थायी हैं और गरम किये जाने पर सोना और ऑक्सीजन देते हैं।

स्वर्ण क्लोराइड, $AuCl$ और $AuCl_3$—सोना क्लोरीन के प्रवाह में गरम किये जाने पर औरिक क्लोराइड $AuCl_3$, देता है। और औरिक क्लोराइड को यदि १७५° तक गरम किया जाय तो औरस क्लोराइड, $AuCl$, बन जाता है—

$$Au \xrightarrow{Cl_2} AuCl_3 \xrightarrow{१७५°} AuCl$$

औरिक क्लोराइड (निर्जल)—सोने को क्लोरीन में गरम करने पर अधिकांश औरि क्लोराइड बनता है। इसे थोड़े से पानी में घोल लेते हैं। अब इसे हलका-सा गरम करते हैं। यदि इसमें औरस क्लोराइड मिला होगा, तो वह गरम होने पर विभाजित हो जायगा और सोना देगा। इस अवक्षेप को छान कर अलग कर देते हैं। फिर विलयन को सुखा देते हैं। इसे १५०° तक गरम करने पर निर्जल औरिक क्लोराइड मिलता है। यह ईथर में विलेय है।

सोने को यदि अम्लराज में घोला जाय तो औरिक क्लोराइड बनता है पर इसे सुखाया जाय तो इसका कुछ अंश औरस क्लोराइड बन जायगा।

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2$$

औरिक क्लोराइड का अणु अध्रुवीय है अतः आयनीकरण द्वारा स्वर्ण आयन नहीं देता। इसका न्यून द्रवणांक (२९०°), वाष्पशीलता, और मद्य या ईथर में विलेयता इसकी अध्रुवीयता की सूचक है।

औरिक्लोराइड का विलयन हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की उपस्थिति में **औरिक्लोरिक ऐसिड,** $HAuCl_4$, देता है। इसे क्लोरऔरिक ऐसिड भी कहते हैं।

$$AuCl_3 + HCl = HAuCl_4$$

इसी प्रकार सोडियम क्लोराइड के साथ सोडियम औरिक्लोराइड (या सोडियम क्लोर-औरेट देगा—

$$AuCl_3 + NaCl = NaAuCl_4$$

यह ऐसिड क्षारों के साथ युक्त होकर औरिक्लोराइड लवण देता है—

$$HAuCl_4 + KOH = KAuCl_4 + H_2O$$

$$\underset{\text{एनिलिन}}{C_6H_5NH_2} + HAuCl_4 = \underset{\text{एनिलिन औरिक्लोराइड}}{C_6H_5NH_2, HAuCl_4}$$

औरस क्लोराइड, $AuCl$—यह कहा जा चुका है कि औरिक क्लोराइड को १७५° तक गरम करने पर औरस क्लोराइड बनता है। यह पीला चूर्ण है और पानी के साथ गरम करने पर शीघ्र ही सोने और क्लोरीन में विभाजित हो जाता है—

$$2AuCl = 2Au + Cl_2$$

पोटैसियम ब्रोमाइड के साथ प्रतिक्रिया करने पर यह पोटैसियम औरिक-ब्रोमाइड और सोना एवं पोटैसियम औरिक्क्लोराइड देता है।

$$\left.\begin{array}{l} 3AuCl + 3KBr = AuBr_3 + 2Au + 3KCl \\ AuBr_3 + KBr = KAuBr_4 \end{array}\right\}$$

तथा

$$\left.\begin{array}{l} 3AuCl = 2Au + AuCl_3 \\ AuCl_3 + KCl = KAuCl_4 \end{array}\right\}$$

विस्फोटक स्वर्ण—(Fulminating gold)—क्लोरऔरिक ऐसिड अमोनिया के साथ एक विस्फोटक चूर्ण बनाता है जिसे विस्फोटक स्वर्ण कहते हैं—

$$HAuCl_4 + 5NH_3 + 2H_2O = Au(OH)_2NH_2 \cdot 4NH_4Cl$$

इस प्रतिक्रिया को इस भाँति भी लिखते हैं, जब कि यह अमोनिया और औरिक क्लोराइड के योग से बनता है।

$$AuCl_3 + 2NH_3 = Au(NH_2) = NH + 3HCl$$

यह सेब के हरे रंग का चूर्ण है। इसका संगठन अनिश्चित है।

औरस ब्रोमाइड, $AuBr$—यह औरिक ब्रोमाइड या ब्रोमऔरिक ऐसिड को गरम करने पर बनता है,

$$AuBr_3 \rightarrow AuBr + Br_2$$

यह पानी में अविलेय है, हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के संसर्ग से यह ब्रोम-औरिक ऐसिड और सोना देगा—

$$3AuBr + HBr = HAuBr_4 + 2Au$$

औरिक ब्रोमाइड, $AuBr_3$—सोना और द्रव ब्रोमीन के योग से औरिक ब्रोमाइड मिलता है, औरिक क्लोराइड के समान यह भी ईथर में विलेय है। ईथर विलयन में से ईथर उड़ा देने पर निर्जल औरिक ब्रोमाइड रह जायगा—

$$2Au + 3Br_2 = 2AuBr_3$$

औरिक ब्रोमाइड को तपाया जाय तो यह पहले तो औरस ब्रोमाइड और फिर सोना देगा—

$$AuBr_3 \rightarrow AuBr \rightarrow Au$$

हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के योग से यह **ब्रोम-औरिक** ऐसिड देता है जिसे **औरि ब्रोमिक** ऐसिड भी कहते हैं—

$$AuBr_3 + HBr = HAuBr_4$$

इसी प्रकार पोटैसियम ब्रोमाइड के साथ यह पोटैसियम ब्रोम-औरेट (या पोटैसियम औरि-ब्रोमाइड) देता है।

$$AuBr_3 + KBr = KAuBr_4$$

औरस आयोडाइड, AuI—स्वर्ण ऑक्साइड, Au_2O_3 को यदि हाइड्रोआयोडिक ऐसिड में घोला जाय तो पहले औरिक आयोडाइड बनता है, जो क्यूप्रिक आयोडाइड के समान विभाजित होकर आयोडीन और औरस आयोडाइड बनाता है—

$$Au_2O_3 + 6HI = 2AuI_3 + 3H_2O$$
$$AuI_3 \rightarrow AuI + I_2$$

औरिक आयोडाइड अस्थायी है। सोने को आयोडीन के साथ तपाने पर भी औरस आयोडाइड ही बनता है।

औरस सायनाइड, $Au\,CN$—सोने और पोटैसियम सायनाइड के योग से बने संकीर्ण यौगिकों का उल्लेख पीछे किया जा चुका है, यदि पोटैसियम औरोसायनाइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय और विलयन को सुखाया जाय तो औरस सायनाइड मिल सकता है—

$$KAu\,(CN)_2 + HCl = KCl + HCN + AuCN$$

पोटैसियम औरोसायनाइड बनाने की दो विधियाँ उल्लेखनीय हैं—

(क) सोने के चूर्ण को पोटैसियम सायनाइड और वायु के ऑक्सीजन के संपर्क में रखने पर यह बनता है—

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O = 4KAu\,(CN)_2 + 4KOH$$

(ख) सोने को अम्लराज में घोलो और फिर अमोनिया डालकर

विस्फोटक स्वर्ण अवक्षिप्त कर लो। इसे धोकर पोटैसियम सायनाइड के विलयन में घोलो और फिर मणिभ जमा लो।

पोटैसियम औरिसायनाइड, $KAu(CN)_4$—औरिक क्लोराइड के गरम सान्द्र विलयन को यदि पोटैसियम सायनाइड के साथ मिलाया जाय, और फिर विलयन में से मणिभ प्राप्त किये जायँ, तो पोटैसियम औरिसाइनाइड मिलेगा—

$$AuCl_3 + 4KCN = KAu(CN)_4 + 3KCl$$

यह लवण रजत नाइट्रेट के साथ $AgAu(CN)_4$ का अवक्षेप देता है। इसमें हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने से **औरिसायनिक ऐसिड** मिलेगा—

$$AgAu(CN)_4 + HCl = HAu(CN)_4 + AgCl$$

स्वर्ण नाइट्राइड, Au_3N—औरस हाइड्रौक्साइड और अमोनिया के योग से सेस्क्विऔरामिन (NAu_3NH_3) नामक एक यौगिक मिलता है जिसे पानी के साथ उबालने पर स्वर्ण नाइट्राइड मिलेगा—

$$3AuOH + 2NH_3 = NAu_3.NH_3 + 3H_2O$$
$$NAu_3.NH_3 = Au_3N + NH_3$$

औरिथायोसलफेट, $Na_6Au_2(S_2O_3)_6$—औरिक क्लोराइड और हाइपो के विलयनों के साथ मिलने पर यह संकीर्ण यौगिक मिलता है (रजत क्लोराइड और हाइपो की प्रतिक्रिया के समान)—

$$2AuCl_3 + 3Na_2S_2O_3 = Au_2(S_2O_3)_3 + 6NaCl$$
$$Au_2(S_2O_3)_3 + 5Na_2S_2O_3 = Na_6Au_2(S_2O_3)_6 + 2Na_2S_4O_6$$

इस प्रतिक्रिया में हाइपो सोडियम चतुर्थायोनेट में उसी प्रकार परिणत हो जाता है जैसे कि हाइपो और आयोडीन की प्रतिक्रिया में। विलयन सुखाने पर $Na_3Au(S_2O_3)_3.\ 2H_2O$ के मणिभ प्राप्त होते हैं। उन्हें **फोर्डस और गेलिस का लवण** (Fordos and Gelis' salt) कहते हैं। यह संकीर्ण यौगिक फेरस सलफेट से अपचित नहीं होता।

स्वर्ण सलफाइड—यदि अम्लीकृत पोटैसियम औरोसायनाइड के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित किया जाय तो **औरस सलफाइड,** Au_2S, बनेगा—

$$2KAu(CN)_2 + H_2S = 2KCN + 2HCN + Au_2S$$

औरिक क्लोराइड के ठंडे विलयन में यदि हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करें तो औरिक सलफाइड, AuS, का अवक्षेप आवेगा—

$$8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 8AuS + 24HCl + H_2SO_4$$

यह उल्लेखनीय बात है कि इस प्रतिक्रिया में Au_2S_3 नहीं बनता।

पर यदि लीथियम औरि-क्लोराइड को हाइड्रोजन सलफाइड से —१०° पर प्रतिकृत किया जाय तो Au_2S_3 भी बन सकता है।

यदि सोने को सोडियम सलफाइड और गन्धक के साथ गलाया जाय, और गले हुए पदार्थ को पानी में घोल कर साफ छने द्रव को शून्य में उड़ाया जाय तो सोडियम औरोसलफाइड, $NaAuS.4H_2O$ के मणिभ मिलेंगे।

सोने की पहिचान—सोने के लवण के विलयन में यदि स्टैनस क्लोराइड और स्टैनिक क्लोराइड के विलयनों का मिश्रण छोड़ा जाय तो रक्त-नील रंग का अवक्षेप आवेगा जिसे कैसियस का रक्तनील कहते हैं। इस प्रयोग द्वारा सोने के अति सूक्ष्म अंशों की भी पहिचान की जा सकती है।

प्रश्न

१. अयस्कों में से सोना कैसे निकाला जाता है? इस सम्बन्ध की रासायनिक प्रतिक्रियायें दो। यदि तुम्हें ताँबे सोने की एक मिश्रधातु दी हो तो इससे शुद्ध सोना कैसे पृथक् करोगे? (बम्बई, बी० ए०)

२. ताँबें पर विभिन्न परिस्थितियों में हाइड्रोक्लोरिक, सलफ्यूरिक और नाइट्रिक ऐसिडों की क्या क्रियायें होती हैं? क्यूप्रस ऑक्साइड और क्यूप्रस क्लोराइड कैसे बनाओगे? (बम्बई, इंटर, बी० एस-सी०)

३. आवर्त्त संविभाग में ताँबा और चाँदी एक ही समूह में हैं, ऐसा करने में क्या क्या दोष हैं? बताओ कि दोनों के यौगिक किन बातों में समान और किन में भिन्न हैं। (मद्रास, इंटर)

४. अशुद्ध ताँबे का शोधन कैसे करते हैं? ताँबे के भौतिक और रासायनिक गुणों का उल्लेख करो। गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की ताँबे पर जो प्रतिक्रिया होती है उसका समीकरण लिखो। ताँबे से बनी कोई दो मिश्रधातुएँ बताओ, उनके क्या उपयोग हैं? (मद्रास, इंटर)

५. सोडियम थायोसलफेट कैसे बनाते हैं? फोटोग्राफी में कौन से रजत लवणों का बहुधा उपयोग होता है? फोटो चित्र उतारने की रासायनिक प्रतिक्रियाओं का उल्लेख करो। (बम्बई, बी० ए०)

६. ताँबे के मुख्य अयस्क बताओ। अयस्क से ताँबा पृथक् करने की किसी

एक विधि का उल्लेख करो। समीकरण भी दो। (कलकत्ता, इंटर)

७. क्यूप्रस और क्यूप्रिक, और फेरस और फेरिक लवणों की कैसी पहिचान की जाती है? फेरस सलफेट से फेरिक सलफेट; और क्यूप्रस क्लोराइड से क्यूप्रिक क्लोराइड कैसे बनाओगे? समीकरण दो। (कलकत्ता, इंटर)

८. सीसे में से चाँदी पृथक् करने की पैटिन्सन विधि किन सिद्धान्तों पर निर्भर है? चाँदी के सिक्के से शुद्ध चाँदी कैसे निकालोगे?

९. क्या होता है, जब (क) रजत नाइट्रेट का विलयन सोडियम थायोसलफेट के विलयन में छोड़ा जाता है; (ख) रजत नाइट्रेट का विलयन अमोनिया विलयन में छोड़ा जाता है; (ग) रजत नाइट्रेट का विलयन सोडियम हाइड्रौक्साइड विलयन में छोड़ा जाता है, (और) (घ) रजत नाइट्रेट का विलयन सोडियम फॉसफेट में छोड़ा जाता है?

१०. ताँबे के सलफाइड से ताँबा कैसे निकालोगे? ताँबे के निम्न यौगिक बनाने की विधि दो—(क) क्यूप्रस क्लोराइड, (ख) क्यूप्रस ऑक्साइड, (ग) क्यूप्रस क्लोराइड, (घ) क्यूप्रस आयोडाइड।

११. ताँबे और चाँदी को सोडियम के साथ प्रथम समूह में रखने के पक्ष में क्या क्या बातें हैं? तीनों तत्वों के यौगिकों की तुलना करके अपनी युक्ति का समर्थन करो।

१२. सोने के यौगिक कैसे बनाओगे? इसके यौगिकों की प्लैटिनम यौगिकों से तुलना करो।

१३. अयस्क से चाँदी पृथक् करने की मेक-आर्थर विधि का उल्लेख करो। (क) शुष्क रजत क्लोराइड को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलायें, तो क्या होगा?

(ख) नम रजत क्लोराइड को कास्टिक सोडा विलयन और द्राक्षशर्करा (grape sugar) के साथ गरम करें तो क्या होगा? (ग) नम रजत क्लोराइड को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड और शुद्ध यशद (ज़िंक) धातु के संपर्क में रक्खें तो क्या होगा?

१४. ताम्र सलफेट और सिलवर नाइट्रेट के विलयनों में अगर अमोनिया विलयन डाला जाय तो क्या प्रतिक्रियायें होंगी?

१५. श्लैष स्वर्ण (कोलॉयडल गोल्ड) कैसे तैयार करोगे?

१६. तूतिये (क्यूप्रिक सलफेट) के विलयन से क्यूप्रस सायनाइड, क्यूप्रस आयोडाइड, और क्यूप्रामोनियम लवण कैसे बनाओगे? पूरे समीकरण दो।

अध्याय ११

द्वितीय समूह के तत्त्व (१)

बेरीलियम-मेगनीशियम-कैलसियम-स्ट्रौंशियम और बेरियम

द्वितीय समूह में सब मिलाकर नौ तत्त्व हैं। इनमें से चार तत्त्व कैलसियम, स्ट्रौंशियम, बेरियम और रेडियम उपसमूह-क के अंग हैं, ३ तत्त्व जस्ता, कैडमियम और पारा उपसमूह-ख में हैं। आरम्भ में दो तत्त्व बेरीलियम और मेगनीशियम के हैं जो न तो क-उपसमूह के हैं, और न ख-उपसमूह के ही। वस्तुतः उपसमूहों की शाखा मेगनीशियम के बाद से आरम्भ होती है—

```
       / Ca ——— ——— Sr ——— ——— Ba ——— Ra
Be—Mg
       \ ——— Zn ——— ——— Cd ——— ——— Hg
```

मेगनीशियम का सम्बन्ध कैलसियम, जस्ता और बेरीलियम तीनों से है। पहले समूह में भी ऐसी ही बात थी। वहाँ शाखा का आरम्भ लीथियम और सोडियम के बाद से था। जैसे पोटैशियम, रुबीडियम और सीज़ियम हैं, उसी प्रकार कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम हैं, और जिस प्रकार ताँबा, चाँदी और सोना है, उसी प्रकार जस्ता, कैडमियम और पारा है।

पहले समूह के तत्त्वों में विद्युत् धनात्मक प्रवृत्ति बहुत ही प्रबल है, दूसरे समूह के तत्त्वों में यह धनात्मकता सापेक्षतः बहुत कम हो जाती है, कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम के हाइड्रौक्साइड बहुत कम क्षारीय हैं। पर जैसे सीज़ियम हाइड्रौक्साइड अन्य प्रथम समूह के हाइड्रौक्साइडों में सबसे अधिक क्षारीय है, उसी प्रकार बेरियम हाइड्रौक्साइड भी कैलसियम और स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड की अपेक्षा अधिक क्षारीय है।

प्रथम और दूसरे समूह के तत्त्वों की तुलना—(१) जैसे सोडियम और पोटैशियम के लवण प्रकृति में अधिक पाये जाते हैं, वैसे ही मेगनी-शियम और कैलसियम के लवण भी प्रकृति में अधिक मिलते हैं, विशेषतया कार्बोनेट, सलफेट, फॉसफेट और सिलीकेट।

(२) लवणों से जिस प्रकार विद्युद्विच्छेदन द्वारा सोडियम, पोटैसियम आदि धातुयें प्राप्त की गयी हैं, उसी प्रकार विद्युद् विच्छेदन द्वारा मेगनीशियम, कैलसियम, आदि धातुयें लवणों से प्राप्त की जाती हैं।

(३) जैसे सोडियम, पोटैसियम आदि धातुयें पानी और ऑक्सीजन से शीघ्र प्रतिकृत होकर हाइड्रौक्साइड या ऑक्साइड देती हैं, उसी प्रकार मेगनीशियम, कैलसियम आदि धातुयें भी देती हैं।

(४) सोडियम समूह के तत्त्वों के समान कैलसियम समूह के तत्त्व भी हलके और मृदु होते हैं, उनकी आभा भी समान होती है।

(५) जिस प्रकार विद्युत् धनात्मकता, पहले समूह में लीथियम से लेकर सीज़ियम तक क्रमशः बढ़ती जाती है, उसी तरह दूसरे समूह में यह बेरीलियम से रेडियम तक बढ़ती जाती है।

(६) दोनों समूहों के तत्त्वों के क्लोराइड, नाइट्रेट, ऐसीटेट और सायनाइड लगभग एक से ही हैं।

(७) दोनों समूहों के तत्त्वों के लवणों की पहिचान ज्वाला के रंगों को देख कर की जा सकती है।

दोनों समूहों में भिन्नतायें—

निम्न बातों में प्रथम समूह के तत्त्व दूसरे समूह के तत्त्वों से भिन्न प्रतीत होते हैं :—

(१) दूसरे समूह के तत्त्वों के ऑक्साइडों का स्नेह पानी के प्रति पहले समूह के तत्त्वों के ऑक्साइडो की अपेक्षा बहुत कम है। वे सापेक्षतः पानी में कम घुलते हैं। पहले समूह के ऑक्साइड कम स्थायी और हाइड्रौक्साइड अधिक स्थायी हैं पर दूसरे समूह के तत्त्वों के ऑक्साइड अधिक स्थायी हैं और हाइड्रौक्साइड कम मात्रा में ही, केवल विलयन में, बनते हैं।

(२) दोनों समूह के ऑक्साइड और हाइड्रौक्साइड कार्बन द्वि-ऑक्साइड का शोषण करके कार्बोनेट और बाइकार्बोनेट बनाते हैं, पर पहले समूह में बाइकार्बोनेट पानी में कम विलेय और कार्बोनेट अधिक विलेय हैं, पर दूसरे समूह के तत्त्वों के कार्बोनेट लगभग अविलेय और बाइकार्बोनेट अच्छी तरह विलेय हैं। इसलिये कैलसियम कार्बोनेट का अवक्षेप अधिक कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करने पर फिर घुल जाता है।

(३) पहले समूह के तत्त्वों के सलफेट और फॉसफेट विलेय हैं, पर दूसरे समूह के तत्त्वों के सलफेट और फॉसफेट लगभग कम ही विलेय हैं। यही अवस्था ऑक्ज़ेलेट की भी है। स्ट्रौंशियम सलफेट और बेरियम सलफेट तो हमारे परिचित अविलेय पदार्थ हैं जो अम्लों में भी नहीं घुलते।

यह हम पूर्व के अध्याय में कह चुके हैं कि पहले समूह का तत्त्व लीथियम दूसरे समूह के तत्त्व मेगनीशियम से कई बातों में मिलता जुलता

है। इसी प्रकार दूसरे समूह का पहला तत्त्व बेरीलियम तीसरे समूह के दूसरे तत्त्व ऐल्यूमीनियम से बहुत कुछ मिलता जुलता है।

धातुओं के भौतिक गुण—

नीचे की सारणी में हम दूसरे समूह के क-उपसमूह के तत्त्वों के भौतिक गुण देते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
४	बेरीलियम	Be	९·१	१·८४	१२८०°	१५००°	०·६२ तक
१२	मेगनीशियम	Mg	२४·३२	१·७४	६५१°	१३८०°	०·२४६
२०	कैलसियम	Ca	४०·७०	१·५५	८१०°	१४३०°	०·१४९
३८	स्ट्रौंशियम	Sr	८७·६३	२·५४	७७१°	१६३८°	—
५६	बेरियम	Ba	१३७·३७	३·६	७०४°	१५३७°	०·०६८
८८	रेडियम	Ra	२२६·०	५ के लगभग	९६०°	७१४०°	—

इन अंकों के देखने से यह स्पष्ट हो जायगा कि जैसे जैसे परमाणु भार बढ़ता जाता है, घनत्व क्रमशः कैलसियम तक तो कम होता जाता है, पर फिर आगे रेडियम तक बढ़ता जाता है। द्रवणांक एक बार घटता, फिर बढ़ता, इसी प्रकार घटता बढ़ता रहता है। क्वथनांक में कोई स्पष्ट नियम नहीं है। आपेक्षिक ताप परमाणु-संख्या की वृद्धि के साथ बराबर घटता जाता है। लगभग इसी तरह की बातें हमें पहले समूह के तत्त्वों में भी मिली थीं।

बेरीलियम धातु प्रकृति में सापेक्षतः कम मिलती है। हवा में यह धातु मेगनीशियम की अपेक्षा अधिक स्थायी है, यह पानी में भी शीघ्र प्रभावित नहीं होती। मेगनीशियम पानी को ऊँचे तापक्रम पर विभाजित कर देता है। कैलसियम धातु में चाँदी की सी आभा होती है। यह घनवर्धनीय है। यह पानी के साथ धीरे धीरे प्रतिक्रिया करता है। स्ट्रौंशियम चाँदी की तरह मणिभीय श्वेत कठोर (सीसे के समान) धातु है। इस पर कैलसियम की अपेक्षा पानी और वायु का शीघ्र प्रभाव पड़ता है। बेरियम और भी अधिक कठोर है, पर अन्य तत्त्वों की अपेक्षा अधिक क्रियाशील है। यह पानी का बड़ी आसानी से विभाजन करता है, और हवा में खुला रख छोड़ने पर जल उठता है।

कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम की पारस्परिक समानतायें नीचे सारणी में दी जाती हैं।

	कैल्सियम	स्ट्रौंशियम	बेरियम
१. कठोरता	मृदु	अधिक कठोर सीसे का सा	सीसे से भी कठोर
२. हवा में	धीरे धीरे ऑक्साइड देता है	अधिक शीघ्रता से क्रिया होती है	हवा में जल उठता है।
३. पानी से	धीरे धीरे हाइड्रोजन देता है	अधिक शीघ्रता से	बहुत शीघ्र पानी को विभाजित करता है।
४. विद्युत् धनात्मकता	अच्छी है	और अधिक है	सब से अधिक है।
५. क्लोराइड	अच्छा जलग्राही है, कई हाइड्रेट देता है	षष्ठ हाइड्रेट देता है	जलग्राही नहीं, द्विहाइड्रेट देता है।
६. हाइड्राइड (संरस और हाइड्रोजन से)	पारदर्शक है	श्वेत है	धूसर रंग का है।
७. सलफाइड	अंधेरे में दमकता है (स्फुरक है)	स्फुरक है	स्फुरक है।
८. सलफेट	पानी में भली प्रकार विलेय	अविलेय है	अविलेय है।
९. क्रोमेट	ऐसीटिक ऐसिड में विलेय	ऐसीटिक ऐसिड में विलेय	ऐसीटिक ऐसिड में अविलेय।
१०. कार्बोनेट	पानी में अविलेय है। गरम करने पर विभाजित होता है	इसी तरह के	इसी तरह के।
११. नाइट्रोजन से	नाइट्राइड देता है	नाइट्राइड देता है	नाइट्राइड देता है।
१२. कार्बाइड (विद्युत् भट्टी में कोयले और ऑक्साइड से)	कार्बाइड देता है	कार्बाइड देता है	कार्बाइड देता है।
१३. खनिज	$CaCO_3$ चूने का पत्थर, $CaSO_4$ जिप्सम	$SrCO_3$ स्ट्रौंशियेनाइट, $SrSO_4$ सिलेस्टाइन	$BaCO_3$ विदेराइट, $BaSO_4$ हेवीस्पार

तत्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—नीचे हम बेरीलियम से लेकर रेडियम तक के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम देते हैं—

Be—बेरीलियम (४)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$

Mg—मेगनीशियम (१२)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$. २ $p^{६}$. ३ $s^{२}$

Ca—कैलसियम (२०)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$. २ $p^{६}$. ३ $s^{२}$. ३ $p^{६}$. ४ $s^{२}$.

Sr—स्ट्रौंशियम (३८)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$. २ $p^{६}$. ३ $s^{२}$. ३ $p^{६}$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^{२}$. ४ $p^{६}$. ५ $s^{२}$.

Ba—बेरियम (५६)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$. २ $p^{६}$. ३ $s^{२}$. ३ $p^{६}$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^{२}$. ४ $p^{६}$. ४ $d^{१०}$. ५ $s^{२}$. ५ $p^{६}$. ६ $s^{२}$.

Ra—रेडियम (८८)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$. २ $p^{६}$. ३ $s^{२}$. ३ $p^{६}$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^{२}$. ४ $p^{६}$. ४ $d^{१०}$. ४ $f^{१४}$. ५ $s^{२}$. ५ $p^{६}$. ५ $d^{१०}$. ६ $s^{२}$. ६ $p^{६}$. ७ $s^{२}$.

इस समूह के तत्वों के परमाणुओं के ऋणाणु-उपक्रम की विशेषता यह है कि इसकी बाह्यतम कक्ष पर $s^{२}$ अवस्था है और इसके ठीक पूर्व वाले कक्षा के ऋणाणु $s^{२}$ $p^{६}$ स्थिति के हैं। पहले समूह के तत्त्वों से ये तत्त्व इसी बात में भिन्न हैं, कि इनके बाह्यतम कक्ष में एक ऋणाणु और है। $s^{२}$ बाह्यतम स्थिति के कारण ही इन तत्त्वों की संयोज्यता २ है। इनके आयन द्विसंयोज्य घनात्मक हैं।

ख—उपसमूह के तत्त्व जस्ता आदि कैलसियम, स्ट्रौंशियम से भिन्न हैं जैसा कि निम्न ऋणाणु उपक्रम से स्पष्ट है—

Zn—जस्ता (३०)—१ $s^{२}$. २ $s^{२}$. २ $p^{६}$. ३ $s^{२}$. ३ $p^{६}$. ३ $d^{१०}$. ४ $s^{२}$

यद्यपि इनके बाह्यतम कक्ष में $s^{२}$ है, तथापि बाह्यतम कक्ष से ठीक पहले के कक्ष में स्थिति $s^{२}$ $p^{६}$ $d^{१०}$ की है, न कि $s^{२}$ $p^{६}$ की। बाह्यतम कक्ष में $s^{२}$ होने के कारण जस्ते को भी संयोज्यता २ है।

बेरीलियम, Be

[Beryllium]

सन १७९८ में वौकेलिन (Vauquelin) ने बेरील नामक खनिज में से जिससे लोग चिरपरिचित थे, बेरीलियम तत्त्व का अन्वेषण किया। यह बेरील शब्द जर्मन "ब्रिल्ले" से निकला है जिसका अर्थ चश्मा है। बात यह है कि पालिश किये गये पारदर्शक बेरील से नीरो ने एक चश्मा बनवाया

था। हाय (Hauy) नामक एक खनिजविद् ने वौकेलिन से मरकतमणि और बेरील दोनों के रासायनिक गुणों की परीक्षा करने को कहा, क्योंकि दोनों के भौतिक गुण बहुधा समान थे। वौकेलिन ने देखा कि दोनों में ही ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड के समान ऑक्साइड है, पर बेरील से बना ऑक्साइड कास्टिक पोटाश में नहीं घुलता। उसने यह भी देखा कि इस नये ऑक्साइड के लवणों में कुछ मिठास होता है। इसका हाइड्रौक्साइड

चित्र ६२—बेरील मणिभ

अमोनियम कार्बोनेट में विलेय है। इसका सलफेट मणिभ तो देता है, पर ये मणिभ पोटैसियम सलफेट के साथ फिटकरी नहीं देते। ऐल्यूमीनियम और बेरीलियम में यह अन्तर स्पष्ट है। इसके लवण मीठे होने के कारण बेरीलियम का नाम पहले **ग्लूसिनम** (Glucinum) भी था। फ्रान्स में यह नाम और इसका संकेत Gl अब भी चलता है, पर इंगलैंड, जर्मनी, अमरीका आदि देशों में इस नाम का प्रयोग अब नहीं होता।

बेरीलियम का सबसे प्रसिद्ध अयस्क या खनिज बेरील (beryl) है, जो बेरीलियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट, ($3BeO. Al_2 O_3. 6SiO_2$) है। इसमें १४ प्रतिशत के लगभग बेरीलियम ऑक्साइड होता है। यह यूनाइटेड स्टेट्स, कनाडा, रूस, जर्मनी आदि अनेक देशों में पाया जाता है। बिहार और उड़ीसा, नेलोर (मद्रास), और राजपूताने के अजमेर-मार वाड़ की अभ्रक वाले शिलास्तर—पेग्मेटाइट—में यह पाया जाता है। हमारे देश से यह जर्मनी और अमरीका भेजा जाता है। यहाँ के बेरील में यह १२-१३% बेरीलियम ऑक्साइड है। इसकी एक जाति मणि भी है जो एक्वामेरीन (aquamarine) कहलाती है। सन् १९३७ में साधारण बेरील २६·६ टन निकाला गया और मणि जाति का ११० तोला।

बेरीलियम के दूसरे खनिज ये हैं—**क्राइसोबेरी**, ($BeO. Al_2 O_3$) (इसमें ७% बेरीलियम है); **फिनेकाइट**, $2BeO, SiO_2$ (१६·२% बेरीलियम); **ब्रोमेलाइट**, BeO (३६% बेरीलियम); और **बर्ट्रैण्डाइट**, $4BeO. 2SiO_2 , H_2 O$ (इसमें १५·२% बेरीलियम है)।

बेरीलियम मणि—बेरीलियम मणियों में बेरीलियम ऑक्साइड होता है। कुछ अन्य धातुओं के लवण भी इनमें होते हैं जिनके कारण इनका रंग बहुत सुन्दर लगता है—

मरकत (emerald)—इसका हरा रंग क्रोमियम ऑक्साइड के कारण है।
एक्वामेरीन—इसका नील मिश्रित हरा या हरितनील रंग लोहे के कारण है।
स्वर्ण बेरील—इसका सुनहरा रंग लोहे के कारण है।
सीज़ियम बेरील—गुलाबी, नीला या रंगरहित सीज़ियम के कारण है।

धातु निष्कर्षण—(१) सीमन्स कंपनी की विधि इस प्रकार है—बेरील खनिज में सोडियम सिलिकोफ़्लोराइड, $Na_2 SiF_6$, (सोडियम बेरीलियम फ्लोराइड) बन जाता है। यह पानी में विलेय है। इस विलयन में, $Ca(OH)_2$, छोड़ते हैं। ऐसा करने पर BeF_2 और $Be(OH)_2$ दोनों के अवक्षेप आते हैं। इस अवक्षेप पर यदि HF की प्रतिक्रिया की जाय, तो BeF_2 विलयन में चला जाता है। इसे सुखा लेने पर यह बेरीलियम ऑक्सिफ़्लोराइड में परिणत हो जाता है। इससे फिर धातु तैयार करते हैं।

(२) पार्सन विधि—बेरील खनिज को कास्टिक पोटाश के साथ गलाते हैं, और फिर सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर विलयन को उड़ा कर सुखा लेते हैं। बेरील धातु विलयन में चली जाती है। फिर इसमें सोडियम बाइकार्बोनेट का सान्द्र विलयन डालते हैं। ऐसा करने से ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है। इसे छान कर अलग कर लेते हैं। फिर इस विलयन में पानी मिलाते हैं। विलयन हलका होने और गरम किये जाने पर बेरीलियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आ जाता है।

(३) बेरील को कास्टिक सोडा के साथ गलाते हैं, और गले पदार्थ को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं। एक बार फिर अमोनियम हाइड्रौक्साइड से अवक्षिप्त करके फिर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल लेते हैं। इस विलयन को यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस से संतृप्त किया जाय, तो ऐल्यूमीनियम तो $AlCl_3, 4H_2O$ बनकर अवक्षित हो जायगा। छान कर फिर विलयन में अमोनियम कार्बोनेट डालने पर बेरीलियम ऑक्साइड का अवक्षेप आ जायगा।

[बेरीलियम हाइड्रौक्साइड ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड से बहुत मिलता जुलता है। तीसरे लोह समूह में लोह, क्रोमियम और ऐल्यूमीनियम के साथ इसका भी अवक्षेप आया करता है। $Be(OH)_2$ और $Al(OH)_3$ दोनों के अवक्षेप कास्टिक सोडा के सान्द्र विलयन में विलेय हैं। पर यदि विलयन को उबाला जाय तो $Be(OH)_2$ का तो अवक्षेप आ जायगा, पर सोडियम ऐल्यूमिनेट विलयन में ही रह जायगा।]

धातुकर्म—वूह्लर (Wohler) ने सन् १८२८ में पहली बार शुद्ध बेरीलियम धातु प्राप्त की। निर्जल बेरीलियम क्लोराइड पर उसने पोटैसियम धातु का योग किया था—

$$BeCl_2 + 2K = 2KCl + Be$$

वस्तुतः बेरीलियम धातु में कुछ ऐसे गुण हैं जिसके कारण यह धातु बड़ी कठिनता से तैयार की जा सकी। इसका द्रवणांक बहुत ऊँचा है, लगभग १३००°। यह जब गरम किया जाता है, तो ऑक्सीजन के प्रति इसका स्नेह बहुत हो जाता है। इसके हैलोजन लवण विद्युत् धारा के अच्छे चालक नहीं हैं, जिससे विद्युत् विच्छेदन आसानी से नहीं हो सकता।

जर्मन विधि—जैसा कहा जा चुका है, बेरील को $Na_2 SiF_6$ के साथ तपाते हैं। अन्त में ऐसा करने पर $5BeF_2$, $2BeO$ बनता है जो बेरीलियम का ऑक्सिक्लोराइड है। इसमें बेरियम फ्लोराइड, BaF_2 , मिलाकर गलाया जाता है। बेरियम और बेरीलियम के फ्लोराइडों का यह मिश्रण विद्युत् धारा का अच्छा चालक है। १३५०° पर विद्युत् विच्छेदन किया जाता है। ग्रेफाइट की मूषा ऐनोड का काम करती है। लोहे के कैथोड नलों पर जिनमें पानी बहता रहता है बेरीलियम धातु इकट्ठा होती है।

बेरीलियम धातु बनाने के व्यापारिक रहस्य अँग्रेजी और अमरीकन विधियों में गुप्त रक्खे जाते हैं।

धातु के गुण—इस धातु का रंग चाँदी सा श्वेत या इस्पात-सा धूसर है। यह इतनी कठोर है कि काँच को भी खुरच दे। यह भंजनशील भी है। पर कठोरता और भंजनशीलता शुद्धता के साथ साथ कम होती जाती हैं। ऐसी धारणा है कि अत्यन्त शुद्ध बेरीलियम मेगनीशियम के समान ही तन्य होगा। १५००° के ऊपर तापक्रमों पर धातु संभवतः वाष्पशील है। रक्त-तप्त होने पर इसके पत्र ढाले जा सकते हैं। रौञ्जन रश्मियों के प्रति इसकी पारदर्शकता बहुत है क्योंकि इसकी परमाणु संख्या कम है।

बेरीलियम के दो समस्थानिक ८ और ९ हैं।

साधारण तापक्रम पर बेरीलियम ऐल्यूमीनियम के समान है। इसके ऊपर ऑक्साइड की पतली-सी तह जमा रहती है जो इसकी रक्षा करती है। बेरीलियम अनेक धातुओं के साथ संकर या मिश्रधातु बनाता है। ताँबे, निकेल, लोहे आदि धातुओं पर विद्युत् विधि से इसका स्तर चढ़ाया जा सकता है।

बेरीलियम गन्धक से तो सीधे नहीं संयुक्त होता, पर क्लोरीन और ब्रोमीन से आसानी से संयुक्त हो जाता है, और आयोडीन के साथ धीरे-धीरे। यह हवा में जल कर BeO देता है। विद्युत् भट्ठी में यह सिलिकन के साथ संयुक्त होकर अति कठोर पदार्थ बेरीलियम सिलिसाइड देता है। गरम किये जाने पर यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ क्लोराइड देता है। इस तेज़ाब के विलयन में भी यह जल्दी घुल जाता है, और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Be + 2HCl = BeCl_2 + H_2$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गन्धक द्विऑक्साइड निकलता है, और हलके के साथ हाइड्रोजन। दोनों अवस्थाओं में बेरीलियम सलफेट बनता है। नाइट्रिक ऐसिड के साथ उबालने पर भी कोई विशेष प्रभाव नहीं पड़ता। इस पर अमोनिया का तो प्रभाव नहीं पड़ता पर कॉस्टिक पोटाश के विलयन में यह आसानी से घुल जाता है और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Be + 2KOH = Be(OK)_2 + H_2$$

बेरीलियम के यौगिक—बेरीलियम की संयोज्यता केवल दो है। इसका एक परौक्साइड अवश्य बनता है। इसके यौगिक ऐल्यूमीनियम के यौगिकों से अधिक मिलते जुलते हैं।

बेरीलियम ऑक्साइड, BeO—यह भास्मिक कार्बोनेट को गरम करने पर बनता है—

$$BeO, BeCO_3 = 2BeO + CO_2$$

यह श्वेत अमणिभीय चूर्ण है। यह हवा से कार्बन द्विऑक्साइड और जल दोनों का शोषण करता है, अतः इसे बन्द बर्तनों में रखना चाहिये।

बेरीलियम हाइड्रौक्साइड, $Be(OH)_2$—बेरीलियम लवण के विलयन में अमोनिया छोड़ने पर इसका श्वेत लुआबदार अवक्षेप आता है—

$$BeCl_2 + 2NH_4OH = Be(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

यह अवक्षेप ऐसिडों में और सोडियम कार्बोनेट एवं कास्टिक क्षारों में विलेय है। कास्टिक सोडा में इसके विलयन को यदि उबाला जाय तो फिर हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आ जायगा।

बेरीलियम क्लोराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइड—$BeCl_2$, $BeBr_2$, BeI_2—बेरीलियम कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड पर अम्लों की प्रतिक्रिया से ये बनते हैं। ये जल के साथ शीघ्र उदविच्छेदित हो जाते हैं। बेरीलियम आयोडाइड कार्बनिक यौगिकों के साथ भी प्रतिक्रिया देता है।

बेरीलियम क्लोराइड भी इसी प्रकार बनता है। बेरीलियम फ्लोराइड और क्लोराइड बहुत से लवणों के साथ द्विगुण लवण बनाते हैं।

बेरीलियम ऑक्साइड और कार्बन के मिश्रण पर (अथवा गरम बेरीलियम कार्बाइड पर) क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर निर्जल बेरीलियम क्लोराइड बनता है।

बेरीलियम नाइट्रेट, $Be(NO_3)_2 . 3H_2O$—यह बेरीलियम कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड पर नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। यह बड़ा जलग्राही है, और कठिनता से इसके मणिभ मिलते हैं। इसका एक भास्मिक लवण, $Be NO_3 . OH . H_2O$ भी विलेय है।

बेरीलियम कार्बाइड, BeC_2 —यह बेरीलियम ऑक्साइड को कार्बन के साथ बिजली की भट्टी में तपाने पर बनता है। यह पानी या हलके अम्लों के योग से शुद्ध मेथेन (methane) देता है।

बेरीलियम कार्बोनेट, $BeCO_3, 4H_2O$—बेरीलियम लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट छोड़ने पर अनिश्चित रचना का भास्मिक कार्बोनेट अवक्षिप्त होता है। यदि इस पर कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित किया जाय, तो सामान्य कार्बोनेट बन जाता है, जो कठिनता से मणिभ देता है।

बेरीलियम सलफेट, $BeSO_4 . xH_2O$ (x=१,२,४,६)—बेरीलियम धातु और गन्धक के तेज़ाब के योग से जैसा ऊपर कहा जा चुका है, यह बनता है।

$$Be + 2H_2SO_4 \text{ (conc.)} = BeSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$Be + H_2SO_4 \text{ (dil.)} = BeSO_4 + H_2$$

इसे २२०° तक गरम करें तो निर्जल सलफेट, और रक्ततप्त करें तो BeO बन जाता है। यह ताँबे, निकेल या लोहे के सलफेटों के साथ मिश्रित मणिभ नहीं बनाता (मेगनीशियम से तुलना करो)।

बेरीलियम टारटेट—बेरीलियम हाइड्रौक्साइड और टारटेरिक ऐसिड के योग से यह बनता है। न केवल यह ऐसा करने पर अम्लीय हाइड्रोजन का विस्थापन करता है, बल्कि टारट्रेट मूल के हाइड्रोजन को भी विस्थापित करता है। सोडियम टारट्रेट के साथ द्विगुण लवण बनाता है। टारट्रेटों के आणविक घूर्णन (molecular rotation) को परिवर्तित कर देता है।

भास्मिक बेरीलियम ऐसीटेट—यह हैम ऐसीटिक ऐसिड और बेरीलियम हाइड्रौक्साइड (या कार्बोनेट) के योग से बनता है। यह कम विलेय है पर उदविच्छेदित हो कर घुल जाता है। यह पिघलने और उबलने पर भी नहीं विभाजित होता।

कार्बनिक यौगिक—बेरीलियम द्विएथिल या द्विप्रोपिल के समान कार्बनिक यौगिकों के साथ संयुक्त होकर यौगिक देता है।

मेगनीशियम, Mg

[Magnesium]

मेगनीशियम के सलफेट और कार्बोनेट यौगिकों से लोगों का परिचय पुराना है। मेगनीशिया शब्द भी पुराना है, पर यह अनिश्चित है, कि इस शब्द से किन यौगिकों का अभिप्राय था। ऐसी भी संभावना की जाती है, कि इन यौगिकों में से कइयों में मेगनीशियम तत्व न भी रहा हो। मेगनीशियम धातु तो सब से पहले १८०८ में डेवी (Davy) ने क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से तैयार की।

खनिज—इसके मुख्य खनिज निम्न हैं—(१) **मेगनेसाइट**, $MgCO_3$, (२) **डोलोमाइट**, $MgCO_3 + CaCO_3$, (३) **कीज़राइट**, $MgSO_4$, H_2O, (४) **एप्सोमाइट**, $MgSO_4 . 7H_2O$, (५) **कार्नेलाइट**, $MgCl_2 . KCl . 6H_2O$, (६) **एस्बेस्टस**, $CaMg_3 (SiO_3)_4$। बहुत से स्रोतों के पानी में मेगनीशियम सलफेट होता है। पत्तियों में जो हरा पदार्थ क्लोरोफिल है, उसमें भी मेगनीशियम होता है।

भारतवर्ष में भी मेगनेसाइट काफी पाया जाता है। सलेम प्रान्त की खड़िया मिट्टी की पहाड़ियों में बीच-बीच में मेगनेसाइट के खनिज के श्वेत स्नायु हैं। सन् १९३७ में सलेम से २३७८२ टन मेगनेसाइट निकाला गया (मूल्य १४०७०८ रुपया)। यहाँ का मेगनेसाइट खनिज लगभग ९६-९९ प्रतिशत शुद्ध है, और इसे काम में लाने के लिए एक मेगनेसाइट-सिंडिकेट भी बना था। मेगनेसाइट को उसी स्थल पर तपाया जाता है। एक तो, ८००° पर हलका निस्तापन करते हैं, और दूसरे, १७००° पर ज़ोर से भस्मीकरण करते हैं (इस प्रकार ९२·१३% शुद्धता का MgO प्राप्त होता है)।

चित्र ६३—एप्सम लवण

धातुकर्म—१. बुसी विधि (Bussy's method)—यदि निर्जल मेगनीशियम क्लोराइड को पोटैसियम धातु के साथ गलाया जाय तो मेगनीशियम धातु मिलती है—

$$MgCl_2 + 2K = Mg + 2KCl$$

२. विद्युत् विच्छेदन विधि—यह कहा जा चुका है कि डेवी ने १८०८ में मेगनीशियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से मेगनीशियम धातु तैयार की। बुन्सन (Bunsen) ने मेगनीशियम क्लोराइड को पोर्सिलेन की मूषा में गलाया। जेबदार सूराख वाले कार्बन का उपयोग कैथोड (ऋणद्वार) के लिये किया। इस द्वार पर जो धातु मुक्त हुई वह इन सूराखों में प्रविष्ट हो गयी, और इस प्रकार आग पकड़ने से बची रही।

आज कल मेगनीशियम धातु गले हुये कार्नेलाइट, $MgCl_2 . KCl, 6H_2O$, के विद्युत् विच्छेदन से बनती है। कृत्रिम विधि से बनाये गये मेगनीशियम क्लोराइड (मेगनीशियम कार्बोनेट या ऑक्साइड पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से) से भी यह बनायी जा सकती है। चाहे मेगनीशियम क्लोराइड का अकेले विद्युत् विच्छेदन करना हो, चाहे इसमें पोटैसियम क्लोराइड मिला कर, दोनों अवस्था में ही इसे गलाने से पूर्व निर्जल कर लेना आवश्यक है। इसके मणिभ ($MgCl_2 . 6H_2O$) को साधारणतया गरम करने पर केवल ४ अणु पानी के निकल जाते हैं; शेष दो कठिनाई उपस्थित करते हैं क्योंकि निम्न विभाजन प्रतिक्रिया होने लगती है—

चित्र ६४—मेगनीशियम धातु

$$MgCl_2 . 2H_2O \rightleftharpoons MgO + 2HCl + H_2O$$

पर यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के आधिक्य का प्रयोग किया जाय तो विभाजन रुक सकता है। वस्तुतः जलयुक्त मेगनीशियम क्लोराइड को ३५०° पर शुष्क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस में गरम करके शुद्ध निर्जल (anhydrous) मेगनीशियम क्लोराइड (९९.८% शुद्धता का) प्राप्त कर लेते हैं।

आधुनिक विधि में विद्युत् विच्छेदन का कुण्ड या अवगाहन (bath) इस्पात का बना ६ फुट × ३ फुट आकार का सन्दूक सा होता है। इसमें दुर्द्राव्य पदार्थ (refractory material) का अस्तर लगा होता है। एक बार में ६-७ मन विद्युत् विच्छेद्य (KCl ५०%, $MgCl_2$ १५%, NaCl ३५%) इसमें लिया जा सकता है। अवगाहन का सर्वोचित तापक्रम (optimum temperature) ६००° है क्योंकि यह धातु के द्रवणांक से काफी ऊँचे पर है। धनद्वार (एनोड) कार्बन या ग्रेफाइट के लेते हैं, और इन पर सीसा चढ़ा होता है। ऐनोड की पोर्सिलेन की टोपी गले हुये विद्युत् विच्छेद्य में डूबी रहती है। ऐनोड का यह डूबा हुआ भाग पानी के प्रवाह से ठंढा रक्खा जाता है, जिससे इसके चारो ओर गला हुआ विद्युत विच्छेद्य जम जाता है, और इस प्रकार ऐनोड फ्लोराइड आदि लवणों के क्षारण (corrosion) से (यदि ये अवगाहन में डाल दिये गये हों) बचा रहता है। पोर्सिलेन की टोपियों में जो नल लगे होते हैं, उनमें विद्युत् विच्छेदन से बनी हुई क्लोरीन बाहर निकाल ली जाती है, और मेगनीशियम क्लोराइड बनाने के काम आती है।

कैथोड लोहे या इस्पात के छड़ होते हैं। ये या तो विद्युत् विच्छेद्य में नीचे से ऊपर को होकर, या ऊपर से नीचे की ओर लटके रहते हैं। इन पर मेगनीशियम बूँद बूँद हो कर इकट्ठा होता है, और फिर यह सब बूँदें मिल कर ऊपर उतरा आती हैं। कैथोड और ऐनोड के बीच में पोर्सिलेन की जो टोपियाँ हैं, वे क्लोरीन के आक्रमण से मेगनीशियम को बचाये रखती हैं।

$$Mg \leftarrow Mg^{++} \longleftarrow MgCl_2 \longrightarrow 2Cl^- \rightarrow Cl_2$$

इस्पात का कैथोड [KCl + NaCl द्रावक] कार्बन का ऐनोड (ऐनोड पर पोर्सिलेन की टोपी)

(क्लोरीन गैस टोपी में लगे नलों से बाहर जाती है)।

इस विधि से ९९.९ प्रतिशत शुद्ध मेगनीशियम मिलता है। इसे फिर निर्जल मेगनीशियम क्लोराइड और सोडियम क्लोराइड के मिश्रण के साथ गला कर शुद्ध कर लेते हैं।

(३) **ताप-अपचयन विधि**—मेगनीशियम को विद्युत् विच्छेदन की विधि से तैयार करने में बहुधा खर्च ज्यादा पड़ता है। मेगनीशियम ऑक्साइड को कार्बन के साथ यदि ऊँचे तापक्रम पर गरम किया जाय तो निम्न प्रतिक्रिया होगी—

$$MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। साधारणतया ११२०° तापक्रम पर मेगनीशियम स्रवित होने लगता है, अतः यह मेगनीशियम ऑक्साइड से इस प्रकार अलग किया जा सकता है। पर प्रतिक्रिया के उत्क्रमणीय होने के कारण कार्बन एकौक्साइड फिर मेगनीशियम से प्रतिकृत होकर मेगनीशियम ऑक्साइड देने लगता है। यह उत्क्रमणता ११२०° से १८५०° तक के बीच में विशेष रूप से होती है। इस बाधा को दूर किया जा सकता है यदि तापक्रम २०००° से ऊँचा रक्खा जाय। इस तापक्रम पर उत्क्रमणता कम ही होती है। प्रतिक्रिया-गृह से बाहर निकलते ही द्रव हाइड्रोजन द्वारा दोनों की (Mg और CO की) वाष्पों को एक दम ठंढा कर दिया जाता है। तापक्रम गिर कर २००° हो जाता है। इस अवस्था में मेगनीशियम की वाष्प ठोस रूप धारण कर लेती है। इस प्रकार प्राप्त मेगनीशियम का एक बार फिर स्रवण कर लिया जाता है।

धातु के गुण—मेगनीशियम धातु का रंग चाँदी के समान सफेद होता है। यह ६५०° पर पिघलती है। यह काफी दृढ धातु है और इसके तार या फीते बनाये जा सकते हैं। हलकी होने के कारण इसका उपयोग हवाई जहाजों में हो सकता था, पर नमी का इस पर बहुत प्रभाव पड़ता है, यह इसका अवगुण है।

मेगनीशियम और ऐल्यूमीनियम की मिश्रधातु **मेगनेलियम** (magnalium) दृढ पर हलके होने के कारण बड़े काम की है।

यदि हवा शुष्क हो तो साधारण तापक्रम पर इसका धातु पर कोई असर नहीं होता, पर यदि गरम किया जाय, तो यह धातु बड़ी तेज चमक से हवा में जलने लगती है। सफेद रंग की रोशनी निकलती है। रात में इस रोशनी की सहायता से फोटो उतारी जा सकती है। इस काम के लिये मेगनीशियम धातु और पोटैसियम परमैंगनेट का महीन मिश्रण बड़े काम का है।

मेगनीशियम बड़ी आसानी से अधातु तत्त्वों के साथ, जैसे ऑक्सीजन, हैलोजन, गन्धक, फॉसफोरस, नाइट्रोजन, और आर्सेनिक के साथ उग्रता के साथ प्रतिक्रिया करता है। क्लोरीन, आयोडीन, और ब्रोमीन एवं गन्धक की वाष्पों में यह तेज रोशनी के साथ जलता है।

$2Mg + O_2 = 2MgO$

$Mg + Cl_2 = MgCl_2$

$Mg + S = MgS$

$3Mg + 2P = Mg_3P_2$

$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$

मेगनीशियम ठंडे पानी के साथ धीरे धीरे पर गरम पानी के साथ तेजी से प्रतिक्रिया करता है। इस प्रकार हाइड्रोजन देता है--

$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$

यदि भाप में गरम किया जाय तो यह जल उठता है--

$Mg + H_2O = MgO + H_2$

हलके अम्लों के साथ हाइड्रोजन देता है, और इसके लवण बनते हैं--

$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$

क्षारों का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

मेगनीशियम इतना प्रबल विद्युत् धनात्मक है कि लगभग सभी लवणों में से यह धातुओं को बाहर निकाल देता है--

$Mg + Pb(NO_3)_2 = Mg(NO_3)_2 + Pb$

यह प्रतिक्रिया में इतना उग्र है कि कार्बन द्विऑक्साइड का ऑक्सीजन भी छीन लेता है। इस गैस में मेगनीशियम का तार जलता रहता है—

$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$

मेगनीशियम अनेक कार्बनिक यौगिकों के साथ भी संयुक्त होकर ग्रिग्नार्ड (Grignard) यौगिकों के समान पदार्थ देता है—

यह यौगिक एथिल आयोडाइड को ईथर में घोल कर मेगनीशियम फीते के टुकड़े डालने पर बनता है।

मेगनीशियम का परमाणु भार—ड्यूलोन और पेटी के नियम के आधार पर इसका परमाणु भार २४ के लगभग होना चाहिये। इसका रासायनिक तुल्यांक १२·१५ है। मेगनीशियम क्लोराइड से सिलवर

क्लोराइड बना कर जो सम्बन्ध निकला है, उससे भी इसकी पुष्टि होती है। अतः इसका परमाणुभार २४·३० है।

मेगनीशियम ऑक्साइड—मेगनीशियम उस्टा (usta), MgO—मेगनीशियम को हवा में जलाने पर यह बनता है—

$$2Mg + O_2 = 2MgO$$

मेगनीशियम कार्बोनेट को तपा कर भी इसे बना सकते हैं। यह इसके बनाने की व्यापारिक विधि है—

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

मेगनीशियम क्लोराइड के ऊपर बुझे चुने की प्रतिक्रिया करने पर हाइड्रौक्साइड बनता है, उसके निस्तापन से ऑक्साइड पा सकते हैं—

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$$
$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$$

यह श्वेत चूर्ण है। विद्युत् भट्टी में गरम करने पर यह पारदर्शक मणिभ देता है जिनका द्रवणांक २२५०° है। और गरम करने पर चूने के समान उड़नशील वाष्प देता है।

मेगनीशियम और फेरिक ऑक्साइड के मिश्रण, $MgO + Fe_2O_3$, को गलाने पर मेगनोफेराइट नामक एक पदार्थ मिलता है। MgO और यह मेगनोफेराइट दोनों ही दुर्द्राव्य (refractory) पदार्थ हैं, अतः भट्टियों के अस्तर के काम आते हैं।

मेगनीशियम के क्षारीय प्रभाव के कारण, इसका उपयोग दवाओं में अम्लता को कम करने में होता है।

मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड, $Mg(OH)_2$—मेगनीशियम लवण के विलयन में यदि कास्टिक सोडा का विलयन छोड़ा जाय तो हाइड्रौक्साइड का सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

यह पानी में काफ़ी कम घुलता है, इसका विलेयता गुणनफल $[Mg][OH]^2 = १·२ \times १०^{-११}$ है।

यदि अकेला अमोनियम हाइड्रौक्साइड मेगनीशियम लवण के विलयन में छोड़ा जाय तो भी हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आवेगा। पर यदि

अमोनियम क्लोराइड इस मिश्रण में मिला दें तो फिर अवक्षेप आना बन्द हो जायगा—प्रतिक्रिया की उत्क्रमणीयता निम्न प्रकार है—

$$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \downarrow + 2NH_4Cl$$
$$Mg^{++} + 2OH^- = Mg(OH)_2 \downarrow$$

अमोनियम क्लोराइड डालने पर अमोनिया के विलयन में से हाइड्रौक्साइड आयन इतनी कम हो जाती हैं, कि फिर विलेयता गुणनफल का पार करना कठिन हो जाता है—

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K \;;\; [OH^-] = K\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

[अतः NH_4^+ सान्द्रता बढ़ने पर OH^- की सान्द्रता कम हो जाती है]

और इसलिये मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप नहीं आता।

मेगनीशियम आयन (Mg^{++}) की प्रतिक्रियायें—मेगनीशियम के प्रत्येक विलेय लवण में मेगनीशियम आयन होती हैं जिन पर दो इकाई धनात्मक आवेश होता है। सभी मेगनीशियम लवणों के विलयन निम्न रसों के साथ अवक्षेप देते हैं—

(१) अमोनियम हाइड्रौक्साइड के साथ जो अवक्षेप आता है, वह किसी भी विलेय अमोनियम लवण के सान्द्र विलयन में विलेय है—

$$Mg^{++} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \downarrow$$

(२) अमोनियम कार्बोनेट के साथ भी मेगनीशियम लवण मेगनीशियम कार्बोनेट का अवक्षेप देते हैं, पर यह भी अमोनियम क्लोराइड में विलेय है।

$$Mg^{++} + CO_3^{--} \rightleftharpoons MgCO_3 \downarrow$$

(३) अमोनिया और अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में सोडियम फॉसफेट, $Na_2.HPO_4$, के साथ श्वेत अवक्षेप आता है—

$$Mg^{++} + NH_4^+ + PO_4^{---} + 6H_2O = Mg.NH_4.PO_4.6H_2O$$

यह मणिभीय श्वेत अवक्षेप पानी में, और उससे अधिक अमोनिया के विलयन में अविलेय है। अतः परीक्षण में इस प्रतिक्रिया का उपयोग किया जाता है।

मेगनीशियम परौक्साइड, MgO_2—यदि कॉस्टिक सोडा का

विलयन मेगनीशियम सलफेट के विलयन में हाइड्रोजन परौक्साइड की उपस्थिति में छोड़ा जाय, तो एक अनिश्चित यौगिक जो संभवतः परौक्साइड है, बनता है। यह धीरे धीरे ऑक्सीजन दे डालता है।

मेगनीशियम फ्लोराइड, MgF_2 —मेगनीशियम और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से यह बनता है। ऐसिड आधिक्य में लेकर दोनों के मिश्रण को उड़ा लेना चाहिये। फ्लोराइड सेलाइट खनिज में भी पाया जाता है।

मेगनीशियम क्लोराइड, $MgCl_2$ —यदि कार्नेलाइट (carnallite) खनिज को गला कर ठंढा किया जाय तो १७६° पर इसमें से पोटैसियम क्लोराइड सब का सब मणिभ बन कर बैठ जाता है, पर मेगनीशियम क्लोराइड, $MgCl_2$, $6H_2O$ अब भी गली अवस्था में रहता है। कई बार क्रमपूर्वक गलाने पर शुद्ध मेगनीशियम क्लोराइड बच रहता है।

क्लोराइड के मणिभों, $MgCl_2 . 6H_2O$, को गरम किया जाय, तो जैसा पहले कहा जा चुका है, पानी के ४ अणु तो आसानी से दूर हो जाते हैं पर फिर और गरम करने पर निम्न प्रतिक्रिया होने लगती है—

$$MgCl_2 . 2H_2O = MgO + 2HCl + H_2O$$

अतः इस विधि से निर्जल मेगनीशियम क्लोराइड नहीं बनाया जा सकता।

निर्जल क्लोराइड बनाने के लिये हम तीन विधियों का प्रयोग कर सकते हैं—(१) हाइड्रेट को शून्य में १७५° तक गरम करके, (२) मेगनीशियम क्लोराइड और अमोनियम क्लोराइड के द्विगुण लवण, $MgCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$ को शुष्क करके अच्छी तरह तपा कर, और (३) इसके मणिभों को शुष्क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रवाह में गरम करके।

हाइड्रेट युक्त मेगनीशियम क्लोराइड के नीरंग जलग्राही मणिभ होते हैं, जिनका स्वाद कटु होता है। यह पानी में बहुत विलेय है। साधारण तापक्रम पर १०० ग्राम पानी में १३० ग्राम घुलता है, और १००° पर ३६६ ग्राम। एलकोहल के साथ निम्न प्रकार के यौगिक, $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ देता है।

निर्जल लवण को ऑक्सीजन के प्रवाह में गरम किया जाय तो इसमें से कुछ का निम्न प्रकार विभाजन हो जाता है—

$$2MgCl_2 + O_2 = 2MgO + 2Cl_2$$

मेगनीशियम क्लोराइड का सान्द्र विलयन मेगनीशियम ऑक्साइड के साथ संयुक्त होकर ऑक्सिक्लोराइड बनाता है। दोनों के मिश्रण से ($MgCl_2$, $5MgO$, जल) इस प्रकार का सीमेंट के समान पदार्थ बनता है, जो थोड़ी देर में जम कर ठोस दृढ़ पदार्थ देता है।

मेगनीशियम ब्रोमाइड, $MgBr_2 . 6H_2O$—यह समुद्र के पानी में पाया जाता है। मेगनीशियम को ब्रोमीन वाष्पों में जलाने पर यह बनता है। मेगनीशियम ऑक्साइड, हड्डी का कोयला और ब्रोमीन वाष्पों के योग से भी बनता है—

$$MgO + C + Br_2 = MgBr_2 + CO$$

यह श्वेत मणिभीय पदार्थ है।

मेगनीशियम आयोडाइड, $MgI_2 . 8H_2O$—मेगनीशियम ऑक्साइड को हाइड्रोआयोडिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है। इसके मणिभ जलग्राही हैं। यह शीघ्र विभाजित होकर आयोडीन देता है।

मेगनीशियम कार्बोनेट, $MgCO_3$—यह प्रकृति में मेगनेसाइट के रूप में, अथवा कैलसियम कार्बोनेट के साथ डोलोमाइट में पाया जाता है। यदि सोडियम बाइकार्बोनेट के विलयन को कार्बन द्विऑक्साइड से संतृप्त कर लिया जाय और फिर मेगनीशियम लवण के विलयन में छोड़ा जाय तो धीरे धीरे मेगनीशियम कार्बोनेट का अवक्षेप आवेगा—

$$MgSO_4 + NaHCO_3 = NaHSO_4 + MgCO_3$$

पर यदि मेगनीशियम लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ा जाय, तो हाइड्रेट-युक्त भास्मिक कार्बोनेटों का अवक्षेप आवेगा। यदि यह अवक्षेपण ठंडे तापक्रम पर किया जाय तो बहुत सा हलका अवक्षेप मिलेगा जिसका नाम **मेगनीशिया एल्बा लेविस** (alba levis) है। यदि उबलते विलयन में अवक्षेपण किया जाय तो भारी अवक्षेप आयेगा जिसे **मेगनीशिया एल्बा पोंडरोसा** (magnesia alba ponderosa) कहते हैं। इनके सूत्र क्रमशः $3MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 3H_2O$ और $3MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 4H_2O$ हैं।

मेगनीशियम कार्बोनेट पानी में अविलेय है पर कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में यह घुल जाता है। ऐसा होने पर मेगनीशियम बाइकार्बोनेट बनता है—

$$MgCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Mg(HCO_3)_2$$

मेगनीशियम कार्बोनेट अमोनियम लवणों की विद्यमानता में भी घुल जाता है।

मेगनीशियम नाइट्राइड, Mg_3N_2 —जब मेगनीशियम धातु नाइट्रोजन के प्रवाह में गरम की जाती है, तो नाइट्राइड बनता है। $3Mg + N_2 = Mg_3N_2$। थोड़ी सी हवा में यदि मेगनीशियम चूर्ण गरम किया जाय (जैसे बन्द मूषा में), तो मेगनीशियम ऑक्साइड तो ऊपर की तह में होगा, और नीचे नाइट्राइड होगा। नाइट्राइड पीले रंग का चूर्ण है। यह पानी के साथ मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड और अमोनिया देता है—

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

यह नाइट्राइड हाइड्रोजन सलफाइड के साथ अमोनियम सलफाइड और मेगनीशियम सलफाइड का मिश्रण देता है।

$$Mg_3N_2 + 4H_2S = 3MgS + (NH_4)_2S$$

मेगनीशियम नाइट्रेट, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$—यह मेगनीशियम कार्बोनेट और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनता है। यह अत्यन्त विलेय और जलग्राही है। क्लोराइड के समान इसे भी केवल गरम करके निर्जल नहीं कर सकते।

मेगनीशियम सलफाइड, MgS—मेगनीशियम को हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह में गन्धक के साथ गरम करके यह बनाया जा सकता है।

मेगनीशियम नाइट्राइड और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बनने की विधि का उल्लेख अभी ऊपर किया जा चुका है। यह बड़ा अस्थायी यौगिक है।

मेगनीशियम सलफेट, $MgSO_4 . 7H_2O$—सन् १७२६ में हौफमेन (Hoffmann) ने सब से पहले बताया कि यह एक प्रकार के खटिक-पार्थिव (calcareous earth) और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से बनता है।

प्रकृति में सलफेट **कीज़ेराइट** (Kieserite) $MgSO_4 . H_2O$, और **एप्सोमाइट,** (epsomite) $MgSO_4 . 7H_2O$, के रूप में पाया जाता है। बहुत से चश्मों के पानी में भी यह होता है। इसके सतहाइड्रेट को **एप्सम लवण** (Epsom salt) भी कहते हैं। यदि कीज़ेराइट खनिज को पानी के

संसर्ग में रक्खा जाय, तो यह धीरे धीरे एप्सम लवण में परिणत हो जाता है। डेलोमाइट (dolomite) और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से भी मेगनीशियम सलफेट बना सकते हैं। (अविलेय कैलसियम सलफेट को निथार कर या छान कर अलग कर देते हैं।) साफ विलयन में से मणिभीकरण द्वारा मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

इसके मणिभों में कटु और तीक्ष्ण स्वाद होता है। ०° पर १०० ग्राम पानी में ये २५.७६ ग्राम विलेय हैं। गरम किये जाने पर इन मणिभों में से पानी के ६ अणु तो १००—१५०° के बीच में आसानी से पृथक् हो जाते हैं, पर अन्तिम सातवाँ अणु २००° से नीचे अलग नहीं होता।

मेगनीशियम सलफेट के विलयन का उपयोग दवाई में हलके रेचकों के रूप में किया जाता है।

मेगनीशियम फॉसफेट, $Mg_3(PO_4)_2$—मेगनीशियम लवण के विलयन में सोडियम फॉसफेट का विलयन डालने से मेगनीशियम फॉसफेट का श्वेत अवक्षेप मिलता है—

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 = MgHPO_4 + Na_2SO_4$$

यदि अवक्षेपण अमोनिया और अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में किया जाय तो मेगनीशियम अमोनियम फॉसफेट का मणिभीय अवक्षेप आवेगा—

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

इस अवक्षेप को यदि सुखा कर तपाया जाय तो मेगनीशियम पायरो-फॉसफेट का अविलेय चूर्ण बनेगा—

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

मेगनीशियम का परिमापन इसी विधि से प्रयोगरसायन में किया जाता है। मेगनीशियम आर्सीनेट, और पायरो-आर्सीनेट, $Mg_2As_2O_7$, भी इन्हीं के समान होते हैं।

मेगनीशियम से बनी मिश्रधातुयें—(१) मेगनीशियम धातु सीसे के साथ एक क्रियाशील मिश्र धातु या धातु संकर, Mg_2Pb, देती है। यह हवा से ऑक्सीजन शीघ्र शोषण कर लेती है।

(२) मेगनीशियम और जस्ते के योग से (९५% Mg, ५% Zn) इलक्ट्रोन (electron) नामक मिश्र धातु बनती है।

(३) ९० प्रतिशत ऐल्यूमीनियम और १० प्रतिशत मेगनीशियम से **मेगनेलियम** (magnalium) नामक धातु-संकर बनता है जिसका उपयोग हवाई जहाज और मोटरों के लिये किया जाता है।

(४) पारा और मेगनीशियम को साथ साथ गरम करने से **मेगनीशियम संरस** (एमलगम) बनता है। यह ठंडे पानी से भी शीघ्रता से प्रतिक्रिया करता है—

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

कैलसियम, Ca

[Calcium]

कैलसियम धातु मुक्त रूप से तो प्रकृति में नहीं पायी जाती है, पर इसके यौगिकों से हमारा चिर-परिचय रहा है। चूने का पत्थर, खड़िया और संगमरमर हमारे व्यवहार के अति प्राचीन पदार्थ हैं। चूने के पत्थरों को फूंक कर चूना बनाना हमारे देश की अति प्राचीन विधि है। चूने, चूने के पत्थर और बुझे चूने में क्या सम्बन्ध है, इसकी विस्तृत गवेषणा सन् १७५६ के लगभग ब्लैक (Black) ने की। सन् १८०८ में डेवी ने पहली बार कैलसियम धातु तैयार की पर यह अशुद्ध थी। शुद्ध कैलसियम मोयसाँ (Moissan) ने सन् १८९८ में मणिभ स्थिति में पाया।

खनिज—कैलसियम कार्बोनेट, $CaCO_3$, प्रकृति में कई रूपों में पाया जाता है जैसे कैलसाइट, संगमरमर, चूने का पत्थर, कंकड़, और खड़िया। **डोलोमाइट** (dolomite) में कैलसियम के साथ साथ मेगनीशियम कार्बोनेट भी है। कैलसियम सलफेट का खनिज **ऐनहाइड्राइट**, (anhydrite) $CaSO_4$ और **जिप्सम** (gypsum) $CaSO_4, 2H_2O$ है। पर्वतों के शिलाप्रस्तरों में कैलसियम फॉसफेट मिलता है। **फ्लोरस्पार** (fluorspar), CaF_2 लगभग शुद्ध कैलसियम फ्लोराइड है। **क्लोरेपेटाइट** (chlorapatite) $3Ca_3(PO_4)_2 . CaF_2$, में फ्लोराइड और फॉसफेट दोनों का मिश्रण है।

वनस्पतियों में और पेड़-पौधों में भी यह बहुत पाया जाता है और शरीर की हड्डी में तो इसका फॉसफेट प्रसिद्ध ही है।

चूने का पत्थर—हमारे देश में प्रतिवर्ष २,८३६,३३० (१९३७) टन

कैलसियम कार्बोनेट (चूने का पत्थर और कंकड़) का व्यवहार होता है। इसमें से ३२% बिहार और उड़ीसा से, ३२% मध्यप्रान्त से, १८.५% पंजाब से, १२.८% बर्मा से, ८.३% राजपूताने से और ५.३% मध्य भारत से आता है। चूने के पत्थर से सीमेंट बनाने के अनेक कारखाने खुल गये हैं। रोहतासगढ़, देहरी-ऑन-सोन, जापला, आदि स्थानों का चूने का पत्थर प्रसिद्ध है। धारवारी पर्वतों में डोलोमाइट भी होता है। इधर मध्यप्रान्त में विंध्या की श्रेणियाँ इस प्रकार के पत्थर के लिये प्रसिद्ध हैं। कटनी और जबलपुर इसके काम के अच्छे केन्द्र हैं। सिवाँ और मैहर का पत्थर बहुत प्रसिद्ध है। इसके प्राकृतिक मणिभ कैलसाइट (calcite) और एरागोनाइट (aragonite) हैं।

संगमरमर—संगमरमर के लिये जोधपुर में मकराना, अजमेर में खरवा, और इनके अतिरिक्त जैपुर, अलवर, जबलपुर और किशनगढ़ इनके लिये प्रसिद्ध हैं। गुलाबी रंग के संगमरमर अरावली पर्वत की श्रेणियों में और नरसिंहपुर (मध्यप्रान्त) में पाये जाते हैं। धूसर रेखाओं से युक्त जोधपुर का संगमरमर और मंडी और दातला पहाड़ियों का काला संगमरमर प्रसिद्ध है। कोयम्बटोर में धूसर-श्वेत और माँस के रंग का संगमरमर मिलता है। बड़ौदा में हरी, गुलाबी, और सफ़ेद चित्तियों का पत्थर मिलता है। हरे और पीले संगमरमर मद्रास के करनूल जिले में होते हैं। सन् १९३७ में ८११६ टन संगमरमर की खोदाई हुई।

चूना—रासायनिक व्यवसाय में चूने का बहुत उपयोग होता है। यह सब से सस्ता क्षार है, और जैसा कि पहले कहा जा चुका है, कॉस्टिक सोडा भी पहले इसी की सहायता से बनाया जाता था। मकानों के निर्माण में चूने का प्लास्टर बहुत काम आता है। इससे पोताई भी की जाती है। पान के साथ इसका थोड़ा सा व्यवहार होता ही है। गन्ने के रस की सफ़ाई में और रंगों के व्यवसाय में भी इसका उपयोग होता है।

चूना कैलसियम कार्बोनेट (खड़िया और चूने के पत्थर) को भट्ठियों में फूंक कर तैयार किया जाता है। ९००° तक गरम करने पर यह कार्बोनेट विभाजित होकर बरी का चूना देता है—

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

हमारे देश में लगभग प्रत्येक बड़े नगर के आसपास चूना तैयार करने

के भट्टे हैं। देसी विधि में तो नीचे लकड़ी की ढेरी रख कर ऊपर से पत्थरों को रख कर आग लगा देते हैं, और चूना तैयार हो जाता है। इस प्रकार से जो चूना मिलता है, उसका रूप, रंग और गुण अनिश्चित होता है। आज कल फुंकाई के लिये ४०-५० फुट ऊँचे शैफ़्ट भट्टे (shaft kiln) आग्नेय ईंटों के बनाये जाते हैं। प्रतिक्रिया में जो कार्बन द्विऑक्साइड गैस बनती है वह हमारे देश में तो व्यर्थ जाती है, पर बड़े बड़े कारखानों में इसका उपयोग चीनी के कारखानों में या अमोनिया-सोडा विधि में कर लिया जाता है। भट्टों में एक परत चूने के पत्थर की, फिर एक परत कोयले या कोक की, और इसी क्रम से एक पर एक परत लगाते जाते हैं। शैफ़्ट में हवा का जो प्रवाह बनता है, उससे भट्टा प्रज्वलित रहता है। तैयार चूना भट्टे के नीचे वाले द्वार से निकाल लिया जाता है। इस विधि से तैयार चूने में थोड़ा सा कोयला मिला रह जाता है।

चित्र ५७—चूने का भट्टा

कुछ भट्टियों में ऐसा सुधार किया गया है कि मुख्य शैफ्ट में तो चूने का पत्थर रखते हैं, और भट्टे के चारों ओर आवें अलग बने होते हैं जिनमें कोयला जलाया जाता है। इस प्रकार तैयार चूने में कोयला मिले रहने की संभावना कम रहती है।

कहीं कहीं तो शैफ़्ट भट्टियों के स्थान पर घूर्ण भट्टियों (rotary kiln) का उपयोग किया जाता है। यह १२५ फुट लम्बी और ८ फुट व्यास की होती हैं और धीरे धीरे घूमती रहती हैं। इन भट्टियों को पिसे हुये

कोयले, या तैल की फौंसी अथवा उत्पादक या प्रोड्यूसर गैस की ज्वाला से प्रज्वलित रखते हैं। इन भट्टियों में से जो गैसें बाहर आती हैं उनका तापक्रम ७००° के लगभग होता है। इनकी गरमी से बॉयलरों को गरम करने का काम लिया जाता है। घूर्ण भट्टियों से एक बड़ा लाभ यह है कि इनमें पत्थरों के छोटे छोटे टुकड़े भी काम आ सकते हैं।

मॉर्टर अर्थात् गारे का चूना—साधारण भट्टों में जो चूना तैयार किया जाता है, उसका उपयोग गारे के काम में होता है। इसे बालू के साथ पानी मिला कर साना जाता है। इस प्रकार के गारे से ईटों की जुड़ाई और दीवारों या फर्शों का अस्तर किया जाता है। सूखने पर इसका पानी तो उड़ जाता है और कैलशियम हाइड्रौक्साइड हवा से कार्बन द्विऑक्साइड का शोषण करके कैलसियम कार्बोनेट बन जाता है। पर चूने की दृढ़ता का कारण कार्बोनेट का बनना नहीं है। दृढ़ता तो केवल पानी के उड़ने के कारण आती है।

भट्टों से प्राप्त जुड़ाई के काम का चूना भूरे-धूसर रंग का होता है। पोताई या सफेदी के काम का चूना "सफेदी" या "बरी का चूना" कहलाता है और सफेद रंग का होता है। बरी के चूने में भी रेल के कोयले की राख अच्छी तरह घोट कर जो प्लास्टर बनता है, उससे भी जुड़ाई और अस्तर का काम लिया जाता है।

जिप्सम या सिलखड़ी—$CaSO_4 \cdot 2H_2O$—खनिज रूप में जो जिप्सम मिलता है वह पारदर्शक मणिभीय होता है। इसे **सेलेनाइट** (selenite) कहते हैं। एक दूसरा बे-रवे वाला रूप **एलेबेस्टर** (alabaster) कहलाता है। हमारे देश में ३५% जिप्सम राजपूताने से, ५५% झेलम प्रान्त से और शेष काश्मीर, मद्रास आदि स्थानों से आता है। ४३०६० टन जिप्सम सन् १९३७ में निकाला गया था।

प्लास्टर आव् पेरिस (Plaster of Paris)—जिप्सम को यदि १००–२००° तक गरम किया जाय तो इसका कुछ पानी निकल जाता है, इस समय यह प्लास्टर आव् पेरिस कहलाता है।

$$2CaSO_4 \cdot 2H_2O = (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O$$

इस्पात के बड़े बड़े बर्तनों में जिनमें कई टन माल आ सकता है, सिलखड़ी को गरम करके प्लास्टर आव् पेरिस बनाते हैं। इस काम के लिये घूर्ण-

मट्टियों का भी प्रयोग हो सकता है। इस प्रकार बनाये गये प्लास्टर आव् पेरिस चूर्ण में यदि पानी मिलाया जाय, तो यह लगभग पांच मिनट में ठोस जम जाता है और कुछ फैलता भी है। इस प्रकार साँचे में ठीक बैठ जाता है। इसका उपयोग मूर्तियों के बनाने में भी इसी कारण होता है। दीवारों पर अस्तर भी इससे सुन्दर किया जा सकता है। शल्य चिकित्सा में यदि टूटी हड्डी आदि बैठानी हो तो इसका उपयोग करते हैं। दाँतों के चिकित्सालयों में भी उपयोग होता है।

पोर्टलैण्ड सीमेंट (Portland cement)—इङ्गलैंड में एक पत्थर आता है जिसका नाम पोर्टलैंड है। यह मकान बनाने के विशेष काम का है। सन् १८२४ में लीड्स के एक मिस्त्री जोसेफ एस्पडिन (Aspdin) ने चूने के पत्थर और चिकनी मिट्टी को साथ साथ गरम करके एक ऐसा मिश्रण तैयार किया जो पानी मिला कर रखने पर उतना ही दृढ़ हो जाता था, जितना कि पोर्टलैंड पत्थर। इसीलिये इस मिश्रण का नाम पोर्टलैण्ड सीमेंट पड़ा।

यह सीमेंट बनाने के लिये दो प्रकार के पदार्थों की आवश्यकता पड़ती है, (१) एक तो वे जिनमें चूना हो, जैसे चूने का पत्थर और (२) दूसरे वे जिनमें सिलिका, लोहे का ऑक्साइड, और ऐल्यूमिना हो जैसे चिकनी मिट्टी। बहुत दिन पूर्व सन् १७९६ में चिकनी मिट्टी और चूने के पत्थर को गरम करके पार्कर (Parker) ने पोर्टलैण्ड सीमेंट के समान रोमन सीमेंट बनाया था। सीमेंट के कंकर का रासायनिक गठन इस प्रकार है—

त्रिकैलसियम सिलिकेट	$3CaO \cdot SiO_2$
त्रिकैलसियम ऐल्यूमिनेट	$3CaO \cdot Al_2O_3$
कैलसियम ऑर्थो-सिलिकेट	$2CaO \cdot SiO_2$
पंच कैलसियम ऐल्यूमिनेट	$5CaO \cdot 3Al_2O_3$

पोर्टलैण्ड सीमेंट में २२% सिलिका, २·५% फैरिक ऑक्साइड, २·५% मैगनीशिया, ६३% चूना, १·५% गन्धक त्रि-ऑक्साइड और ७·५% ऐल्यूमिना होता है। इस सीमेंट में यह प्रयत्न किया जाता है कि भिन्न भिन्न अंशों की निष्पत्तियाँ निम्न प्रकार हों—

$$\frac{\text{सिलिका}}{\text{ऐल्यूमिना}} = २·५–४$$

$$\frac{CaO \text{ की प्रतिशतता}}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} = १·९–२·१$$

जिस सीमेंट में लोहा न हो वह सफ़ेद होती है पर उसके फूँकने (भस्म करने) में कठिनाई होती है। यदि दिये हुए अनुपात की अपेक्षा चूना कम हो तो सीमेंट कम दृढ़ होगी, और जल्दी जम जायगी। अगर चूना अधिक होगा तो सीमेंट फट जाया करेगी। यदि सिलिका की मात्रा अधिक होगी तो सीमेंट धीरे-धीरे जमेगी, पर यदि ऐल्यूमिना अधिक होगा, तो यह शीघ्र जमेगी।

सीमेंट बनाने की विधि—(१) सीमेंट में चूने का पत्थर और चिकनी मिट्टी इन दो का विशेष काम पड़ता है। इन दोनों को अलग-अलग कूट-पीस कर मैदा ऐसा महीन कर लिया जाता है।

(२) फिर दोनों को उचित अनुपात में मिला कर साथ साथ पीसते हैं। ऐसा करने की शुष्क और आर्द्र दो विधियाँ हैं। शुष्क विधि में दोनों को (पत्थर और मिट्टी को) सुखा लिया जाता है, और फिर ठीक अनुपात में मिला कर पीसते और छानते हैं। इतनी महीन पिसाई होनी चाहिये कि १०० छिद्र (mesh) वाली चलनी में ९०–९५% निकल जाय।

आर्द्र विधि में मिट्टी को पानी के साथ चक्की में धोया जाता है जिससे इसके अनावश्यक अंश दूर हो जायं। फिर मिट्टी के गारे में पीसा हुआ चूने का पत्थर मिलाते हैं। अब इसे फिर चक्की में पीस कर एक-सा कर लेते हैं। इस प्रकार जो गारा मिलता है उसे स्लरी (slurry) कहते हैं।

(३) घूर्ण भट्टियों में जिसके बेलन ६–१० फ़ुट व्यास के और १००-२५० फ़ुट लम्बे होते हैं, ऊपर तैयार की गयी स्लरी को अथवा शुष्क विधि वाले

चित्र ५७—सीमेंट भट्ठा

महीन मिश्रण को) १४००–से १६००° तापक्रम पर गरम करते हैं। भट्टियाँ अपने आप प्रति मिनट १-२ चक्कर के हिसाब से घूमती रहती हैं। इन भट्टियों में चूना, सिलिका और ऐल्यूमिना तीनों संयुक्त होकर कैलसियम ऐल्यूमिनेट और कैलसियम सिलिकेट बनाते हैं। इस प्रकार जो मिश्रण बना उसे सीमेंट क्लिंकर कहते हैं।

सीमेंट क्लिकर में फिर २-३% जिप्सम ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) मिलाते हैं और पीस डालते हैं। जिप्सम की मात्रा पर सीमेंट का जमना निर्भर करता है। इस प्रकार पोर्टलैण्ड सीमेंट बन गयी।

सीमेंट कैसे जमती है—सीमेंट में जब पानी मिलाया जाता है तो इसके त्रिकैलसियम सिलिकेट और त्रिकैलसियम ऐल्यूमिनेट के समान यौगिकों का उदविच्छेदन होता है—

$$3CaO \cdot SiO_2 + 4H_2O = 3Ca(OH)_2 + H_2SiO_3$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3$$

इस प्रकार कैलसियम हाइड्रौक्साइड और सिलिसिक ऐसिड दोनों की श्लैष या कोलायडल जेलें बन जाती हैं। इनमें धीरे-धीरे निर्जलीकरण (dehydration) प्रारम्भ होता है जिसके होने पर पदार्थ कठोर पड़ जाते हैं। सिलिका जेल (और उसके भीतर आबद्ध ऐल्यूमिना जेल) थोड़ी देर में दृढ़ पदार्थ दे देती है।

आजकल घरों के अथवा अन्य इमारतों के बनाने में जब से फेरो-कंकरीट का प्रचार बढ़ गया है, सीमेंट बड़ी काम आने लगी है। फर्श, छत, प्लास्टर, मेज और अनेक पदार्थ इसके बहुत सुन्दर बनाये जाते हैं। री-इन-फोर्स्ड कंकरीट (re-inforced concrete) में लोहे के छोड़ और ईंटों का जाल सीमेंट द्वारा जोड़ा जाता है। हमारे देश में इन दिनों सीमेंट के बहुत-से कारखानें खुल गये हैं।

कैलसियम धातु—यह गले हुए कैलशियम क्लोराइड (या फ्लोराइड) या दोनों के मिश्रण (१०० भाग क्लोराइड, १६.५ भाग फ्लोराइड, फ्लोरस्पार) के विद्युत् विच्छेदन से बनायी जाती है—

कैलसियम क्लोराइड को ग्रेफाइट की सैल में रखते हैं। यह ग्रेफाइट ही ऐनोड का काम करता है। कैथोड को पानी के प्रवाह से ठंढा रखते हैं। यह ग्रेफाइट की छड़ों का बना होता है। यह छड़ द्रव पृष्ठ को ठीक छूते होते हैं, और ज्यों-ज्यों कैलसियम जमा होता जाता है, छड़ को थोड़ा थोड़ा ऊपर उठाते जाते हैं। ऐसा करने से कैलसियम की छड़ प्राप्त हो जाती है। ऐनोड पर क्लोरीन गैस निकलती है जिसे बाहर निकाल देते हैं। विद्युत्-विच्छेदन के लिए २५-३० वोल्ट पर ४००-५०० एम्पीयर की धारा काम में लायी जाती है।

चित्र ५८—कैलसियम धातु

कैलसियम के गुण—यह चाँदी के समान श्वेत धातु है, और सीसे से भी अधिक कठोर होती है, पर अन्य साधारण धातुओं की अपेक्षा नरम। यह धातु पिघले हुए सोडियम में घुल जाती है, और ठंढा होने पर इस विलयन में से मणिभ देती है। यदि इस समय एलकोहल का उपयोग किया जाय तो सोडियम जो आधिक्य में होता है, घुल जाता है, और कैलसियम के शुद्ध मणिभ प्राप्त हो जाते हैं।

कैलसियम बड़ी क्रियाशील धातु है। यह अनेक अधातु तत्त्वों से संयुक्त हो जाती है। यह हवा या ऑक्सीजन में लाल रोशनी की ज्वाला से जलता है और जलने पर ऑक्साइड बनता है—

$$2Ca + O_2 = 2CaO$$

हवा के नाइट्रोजन से भी संयुक्त होकर नाइट्राइड देता है—

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$

ऊँचे दाब के हाइड्रोजन से संयुक्त होकर यह हाइड्राइड, CaH_2, देता है। हैलोजनों की वाष्पों में जलकर क्लोराइड, ब्रोमाइड, आयोडीन आदि यौगिक देता है। पानी के साथ इसकी धीरे धीरे प्रतिक्रिया होती है—

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

इसलिये एलकोहल को शुष्क करना हो तो उसमें कैलसियम धातु के टुकड़े छोड़ना चाहिये।

परमाणुभार—ड्यूलोन और पेटी और आवर्त्त संविभाग के नियम के आधार पर इसका परमाणुभार ४० के लगभग आना चाहिये। इसका रासायनिक तुल्यांक निम्न प्रयोगों के आधार पर निश्चित किया गया—(१) शुद्ध आइसलैण्ड स्पार, $CaCO_3$, को कैलसियम ऑक्साइड में परिणत करके। (२) $CaCl_2$ को $2AgCl$ में परिणत करके। तुल्यांक भार २०·०४ आता है, अतः परमाणुभार ४०·०८ हुआ। इसके समस्थानिक ४० और ४४ भारों के मिलते हैं।

कैलसियम के ऑक्साइड, CaO, CaO_2 और CaO_4—इसके ये तीन ऑक्साइड पाये जाते हैं। इन तीनों में कैलसियम ऑक्साइड, CaO, दाहक चूना (quick lime) अधिक प्रसिद्ध है, जिसका उल्लेख पीछे किया जा चुका है। यह कैलसियम कार्बोनेट को गरम करके बनाया जाता है—

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है, अतः यदि कार्बन द्विऑक्साइड गैस अलग बराबर न की जाय, तो फिर कैलसियम कार्बोनेट का विभाजन बन्द हो जायगा।

कला-नियम (phase-rule) के आधार पर यहाँ ३ कलायें, (phases) [क] CaO, CO_2 और $CaCO_3$ हैं; अवयव (component) [अ] हैं— CaO और CO_2· अतः यह व्यूह (system) एकधा स्वतन्त्र (univariant) [स = १] है। (P + F = C + 2, क + स = अ + 2; ३ + स = 2 + 2, ∴ स = १) अतः प्रत्येक तापक्रम के लिये कार्बन द्विऑक्साइड की एक निश्चित सान्द्रता है, जिस पर साम्य (equilibrium) निर्भर है। ५००° पर कैलसियम कार्बोनेट का ०·११ मि० मि० दाब से साम्य है। ६००° पर यह दाब २·३५ मि० मि०, और ८९०° पर यह ७६० मि० मी० है।

कैलसियम ऑक्साइड पानी के संपर्क में आने पर बहुत गरमी देता है और कैलसियम हाइड्रौक्साइड बनता है जो सफेद कम घुलने वाला चूर्ण है।

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + \text{ताप}$$

इस गुण के कारण इसका उपयोग बहुत सी चीजों को सुखाने में किया जाता है, जैसे अमोनिया गैस अथवा एलकोहल को दाहक चूने पर सुखा सकते हैं।

कैलसियम परौक्साइड, CaO_2—चूने के पानी में हाइड्रोजन परौक्साइड डालने से जो अवक्षेप आता है, वह कैलसियम परौक्साइड हाइड्रेट, $CaO_2\ 8H_2O$, का है। ०° पर इसके अति सान्द्र विलयनों में से और ४०° के ऊपर अन्य विलयनों से जो अवक्षेप आता है वह निर्जल परौक्साइड, CaO_2, का है। बुझे हुये चूने और सोडियम परौक्साइड दोनों को एक साथ दबा कर और फिर बर्फ के पानी से धोकर जो कैलसियम परौक्साइड बनाया जाता है, वह कीटाणु नाशक के रूप में काम में आता है। यह स्मरण रखना चाहिये कि बेरियम परौक्साइड तो बेरियम ऑक्साइड, BaO, और ऑक्सीजन दोनों के संयोग से सीधे तैयार किया जा सकता है, पर कैलसियम परौक्साइड इस तरह नहीं। हाइड्रेटयुक्त परौक्साइड, $CaO_2 \cdot 8H_2O$ को ३० प्रतिशत हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ गरम करने पर कैलसियम चतुः ऑक्साइड, CaO_4, बनता है जो पीला चूर्ण है। अम्लों के प्रभाव से यह ऑक्सीजन और हाइड्रोजन परौक्साइड देता है—

$$CaO_4 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O_2 + O_2$$

यह ऑक्साइड K_2O_4 से मिलता है।

कैलसियम हाइड्रौक्साइड, $Ca(OH)_2$—दाहक चूना (अर्थात् बरी के चूने को) पानी में बुझाने पर कैलसियम हाइड्रौक्साइड बनता है—

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

यह विलेय कैलसियम लवणों पर कास्टिक सोडा के प्रभाव से भी बन सकता है—

$$CaCl_2 + 2NaOH = Ca(OH)_2 \downarrow + 2NaCl$$

यह अमणिभीय चूर्ण है, जो पानी में कम ही घुलता है। ज्यों ज्यों तापक्रम बढ़ता है, यह विलेयता भी कम होती जाती है। ३६०° से ऊपर गरम करने पर यह ऑक्साइड में परिणत हो जाता है, यह परिवर्तन रक्त-ताप पर और शीघ्र होता है—

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$$

इसमें प्रबल क्षारीय गुण होते हैं, और त्वचा पर इसका घातक प्रभाव पड़ता है।

चूने को कास्टिक सोडा के साथ बुझाने पर जो मिश्रण प्राप्त होता है उसे **सोडा लाइम** कहते हैं। यह अनेक गैसों, विशेषतया अम्लीय गैसों के शोषण में उपयोगी है जैसे कार्बोनील क्लोराइड, हाइड्रोजन सलफाइड, हाइड्रोजन क्लोराइड, ब्रोमाइड, और आयोडाइड; गन्धक द्विऑक्साइड, क्लोरीन, ब्रोमीन आदि। यह इस गुण के कारण १६१४-१८ के युद्ध में गैस-मास्क बनाने में भी काम आया था। इन मास्कों (मुखावरणों) में शोषण कोयला, पोटैसियम परमैंगनेट, और सोडालाइम तीनों की तहों का उपयोग करते थे।

कैलसियम आयन (Ca^{++}) के सामान्य गुण—विलेय कैलसियम लवण विलयन में कैलसियम आयन, Ca^{++}, देते हैं जिसकी संयोज्यता २ है। यह नीरंग आयन है।

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{++} + 2Cl^-$$

ये लवण अमोनियम क्लोराइड की विद्यमानता में अमोनिया के साथ कैलसियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप नहीं देते। पर कैलसियम लवण इसी लोह समूह में कैलसियम फॉसफेट, ऑक्ज़ेलेट और फ्लोराइड का अवक्षेप दे सकते हैं, यदि किसी भी लवण से ये आयनें प्राप्त हों।

$$Ca^{++} + 2F^{-} = CaF_2 \downarrow$$

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} = CaC_2O_4 \downarrow$$

$$Ca^{++} + HPO_4^{--} = CaHPO_4 \downarrow$$

ये सब अवक्षेप खनिज अम्लों में विलेय हैं। कैलसियम ऑक्ज़ेलेट ऐसीटिक ऐसिड में नहीं घुलता। इसलिये इसका प्रयोग कैलसियम परीक्षण में किया जाता है। शिथिल या क्षारीय विलयनों में ऊपर वाले सभी अवक्षेप आसानी से मिलते हैं। कैलसियम कार्बोनेट, आर्सीनाइट, आर्सीनेट, सिलिकेट, बोरेट, फेरोसायनाइड, और अनेक कार्बनिक ऐसिड (टारट्रेट, साइट्रेट आदि) शिथिल विलयनों में कैलसियम लवणों के साथ अवक्षेप देते हैं।

कैलसियम हाइड्राइड, CaH_2—पिघले हुए कैलसियम पर यदि हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाय तो कैलसियम हाइड्राइड बनता है। इसे **हाइड्रोलिथ** (hydrolith) भी कहते हैं। पानी के संसर्ग से यह हाइड्रोजन देता है।

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

इसका उपयोग छोटे एयरशिपों में किया जाता था। इसके ठोस घन प्रयोगशाला के उपयोग के लिये बिकते हैं। एक ग्राम हाइड्रोलिथ से १ लीटर से अधिक हाइड्रोजन मिलता है।

कैलसियम कार्बाइड, CaC_2—बिजली की भट्ठी में चूने और कोक (कोयला) को २०००° तक गरम करके कार्बाइड बनाया जाता है—

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

इस विद्युत् भट्ठी में कार्बन के ऐनोड (धनद्वार) होते हैं और फर्श पर किया हुआ कार्बनका अस्तर कैथोड (ऋणद्वार) का काम करता है। भट्ठी के निचले हिस्से में ही एक मुँह होता है जिससे पिघला हुआ कार्बाइड बाहर निकाल लिया जाता है। कच्चा माल भट्ठी में ऊपर से छोड़ते हैं।

चित्र ५६—कैलसियम कार्बाइड की भट्ठी

शुद्ध कैलसियम कार्बाइड सफेद होता है, पर बाज़ार में जो बिकता है वह धूसर या

श्याम वर्ण का होता है। पानी के साथ प्रतिक्रिया करके यह ऐसिटिलीन गैस देता है जिसका उपयोग लैम्पों में किया जाता है—

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca\ (OH)_2 + C_2H_2$$

यदि कार्बाइड हवा में गरम किया जाय तो यह नाइट्रोजन से संयुक्त हो जाता है और कैलसियम सायनेमाइड, Ca:N:CN बनता है—

$$CaC_2 + N_2 = Ca\ CN_2 + C$$

यह सायनेमाइड पानी के साथ गरम किये जाने पर अमोनिया देता है—

$$Ca\ CN_2 + 3H_2O = Ca\ CO_3 + 2NH_3$$

इसलिये इसका उपयोग खाद के रूप में किया जाता है, और अमोनिया बनाने में भी।

कैलसियम ऐसीटेट, $(CH_3\ COO)_2Ca$—अशुद्ध ऐसीटिक ऐसिड में चूना या कार्बोनेट डाल कर इसे बनाते हैं—

$$2CH_3\ COOH + Ca\ (OH)_2 = 2H_2O + (CH_3COO)_2Ca$$

यदि सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ इसका स्रवण करें तो शुद्ध ऐसीटिक ऐसिड बनेगा। यदि शुष्क ही इसका स्रवण करें, तो एसिटोन बनेगा—

$$Ca\begin{cases} OOC.\ CH_3 \\ OOC.\ CH_3 \end{cases} = Ca\ CO_3 + CH_3\ CO\ CH_3 \uparrow$$

कैलसियम ऑक्जेलेट, $Ca\ C_2O_4$—यदि किसी विलेय कैलसियम लवण में अमोनियम ऑक्ज़ेलेट का विलयन छोड़ें तो कैलसियम ऑक्ज़ेलेट का सफ़ेद अवक्षेप आवेगा जो ऐसीटिक ऐसिड में नहीं घुलता पर खनिज ऐसिडों में घुल जाता है—

$$Ca\ Cl_2 + (NH_4)_2\ C_2O_4 = 2NH_4Cl + Ca\ C_2O_4 \downarrow$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग कैलसियम परिमापन में करते हैं। दिये हुए पदार्थ के कैलसियम को कैलसियम ऑक्ज़ेलेट में परिणत कर लेते हैं। इस अवक्षेप को धोकर फिर सलफ्यूरिक ऐसिड के हलके विलयन में घुलाते हैं। अब पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन से अनुमापन (titration) कर लेते हैं।

$$5Ca\ C_2O_4 + 8H_2SO_4 + 2K\ MnO_4$$
$$= 5\ Ca\ SO_4 + K_2SO_4 + 2Mn\ SO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

कैलसियम ऑक्ज़ेलेट के अवक्षेप को शुष्क करके यदि तपाया जाय तो यह पहले तो कैलसियम कार्बोनेट में परिणत होता है, और फिर कैलसियम ऑक्साइड में—

$$Ca\ C_2O_4 \rightarrow Ca\ CO_3 + CO \rightarrow CaO + CO_2 + CO$$

भारात्मक परिमापन में इस प्रतिक्रिया का उपयोग किया जाता है।

कैलसियम कार्बोनेट, $Ca\ CO_3$—यह अनेक रूपों में प्रकृति में पाया जाता है। इसके दो मणिभीय रूप भी मिलते हैं—(१) कैलसाइट—(calcite) जिसके षट्कोणीय मणिभ होते हैं। ये द्वि-वर्त्तन (double refraction) प्रकट करते हैं। (२) ऐरेगोनाइट (aragonite) जिसके रॉम्बिक मणिभ होते हैं।

कैलसाइट तो साधारण तापक्रमों पर स्थायी है, पर एरेगोनाइट-४३° के नीचे के तापक्रमों पर ही स्थायी है। पर शुष्क एरेगोनाइट में परिवर्त्तन बहुत धीरे धीरे होता है—इतने धीरे कि हम इसे स्थायी ही मान सकते हैं। ४००°–५००° तक गरम किये जाने पर यह शीघ्र ही कैलसाइट बन जाता है। यदि नम रक्खा जाय तो यह परिवर्त्तन साधारण तापक्रम पर भी शीघ्र होता है।

कैलसाइट के ही रूप **आइसलैंड स्पार** (iceland spar) (नीरंग, शुद्ध), **कैल्कस्पार** (calcspar) या **कैलसाइट** (सफेद, अपार दर्शक), **संगमरमर,** आदि हैं। **खड़िया** साधारण नेत्रों से देखने पर तो अमणिभीय मालूम होती है, पर सूक्ष्म दर्शक में देखने पर यह मणिभीय कैलसाइट से बनी हुई प्रतीत होती है जिसकी रचना अनेक जीवों ने की। कैलसाइट का घनत्व २·७१५ है।

कैलसियम कार्बोनेट पानी में लगभग अविलेय है (१०० ग्राम पानी में ०·००१८ ग्राम; विलेयता गुणनफल = ०·६ × १०⁻⁸)। पर कार्बन द्विऑक्साइड की विद्यमानता में यह विलेय बाइकार्बोनेट में परिणत हो जाता है—

$$Ca\ CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca\ (HCO_3)_2$$

एक लीटर पानी में इस प्रकार २·२६ ग्राम तक कैलसियम कार्बोनेट घोला जा सकता है।

कैलसियम नाइट्राइड, Ca_3N_2—कैलसियम धातु को नाइट्रोजन के प्रवाह में ४४०° के तापक्रम पर गरम करने पर कैलसियम नाइट्राइड बनता है। यह पानी के साथ अमोनिया और कैलसियम हाइड्रौक्साइड देगा—

$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3.$$

कैलसियम सायनेमाइड, $CaCN_2$—इसका उल्लेख कार्बाइड के साथ किया जा चुका है। यह नाइट्रोजन और रक्त तप्त कैलसियम कार्बाइड के योग से बनता है।

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

यह सायनाइडों और अमोनिया के बनाने में काम आता है, खाद के रूपमें जब उपयोग किया जाता है तो पहले इससे सायनेमाइड, NH_2CN, बनता है और फिर यूरिआ—

$$CaCN_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + NH_2CN.$$

$$NH_2CN + H_2O = NH_2CO\ NH_2$$

कैलसियम नाइट्रेट, $Ca(NO_3)_2$—यह बहुधा जमीन में नाइट्रिकारक कीटाणुओं के प्रभाव से प्राप्त होता है। कैलसियम कार्बोनेट और नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी बनाया जा सकता है। इसे बहुधा "हवाई शोरा" (air saltpetre) भी कहते हैं। यह कई हाइड्रेट देता है जिनमें $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ विशेष महत्व का है जो ४२·७° के नीचे स्थायी है। यह लवण बहुत जलग्राही है। खाद के रूपमें इसका उपयोग होता है। यह एलकोहल में भी विलेय है। यदि कैलसियम नाइट्रेट को गलाकर रोशनी में रक्खा जाय और फिर अंधेरे में लाया जाय तो इसमें स्फुरण (फॉसफोरस की दीप्ति) दिखाई पड़ेगा। इस कारण इसका नाम "बाल्डविन का फॉसफोरस" भी है, क्योंकि यह घटना सबसे पहले सन् १६७४ में बाल्डविन (Baldwin) ने देखी थी।

कैलसियम फॉसफाइड, Ca_3P_2—कैलसियम को फॉसफोरस के साथ गलाकर यह बनाया जा सकता है। यह पानी से शीघ्र विभाजित हो जाता है और ज्वलनशील फॉसफीन, PH_3, निकलती है—

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + PH_3.$$

कैलसियम फॉसफेट, $Ca_3(PO_4)_2$ आदि—यह खनिजों में अनेक

प्रकार से पाया जाता है। जैसे एपेटाइट में $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$; क्लोर-एपेटाइट में $3Ca_3(PO_4)_2.CaCl_2$; हड्डियों में ५८ प्रतिशत $Ca_3(PO_4)_2$ होता है। यदि कैलसियम क्लोराइड के विलयन में अमोनिया की उपस्थिति में सोडियम फॉसफेट डाला जाय तो $Ca_3(PO_4)_2$ का बहुत सा हलका अवक्षेप आवेगा—

$$3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 + 2NH_4OH$$
$$= Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

यह स्वयं तो पानी में लगभग बिलकुल अविलेय है। पर उबालने पर अविलेय भास्मिक फॉसफेट और एक विलेय ऐसिड फॉसफेट में परिणत हो जाता है—

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + 3CaO.2CaHPO_4$$

कार्बन द्विऑक्साइड की उपस्थिति में भी कैलसियम फॉसफेट की विलेयता पानी में बढ़ जाती है। पौधे इस प्रकार ज़मीन से फॉसफेट प्राप्त करते हैं।

फॉसफोरिक ऐसिड त्रिभास्मिक है अतः इसके कैलसियम लवण तीन प्रकार के होंगे—

त्रिकैलसियम ऑर्थो फॉसफेट—$Ca_3(PO_4)_2$ (अविलेय)

द्विकैलसियम ऑर्थो फॉसफेट—$CaHPO_4$ (अविलेय)

एक-कैलसियम ऑर्थो फॉसफेट—$Ca(H_2PO_4)_2$ (विलेय)

ये सभी फॉसफेट अम्लों में विलेय हैं, ऐसीटिक ऐसिड में भी।

$$\underset{\text{ठोस}}{Ca_3(PO_4)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{विलयन में}}{Ca_3(PO_4)_2} \rightleftharpoons 3Ca^{++} + 2PO_4^{---}$$

$$PO_4^{---} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{--}$$
$$HPO_4^{--} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^{-}$$
$$H_2PO_4^{-} + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$$

ऐसिड छोड़ने पर फॉसफेट आयन, PO_4^{---}, उपर्युक्त रूपसे प्रतिक्रिया करती हैं और फॉसफेट इनमें घुल जाता है। क्षार का विलयन छोड़ने पर H^+ अलग हो जाती हैं, और फिर फॉसफेट अवक्षिप्त हो जाता है।

द्विकैलसियम ऑर्थो फॉसफेट, $CaHPO_4$, कैलसियम लवण के हलके अम्लीय विलयन को सोडियम फॉसफेट से अवक्षिप्त करने पर बनता है—

$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 \rightleftharpoons CaHPO_4 + 2NaCl$$

$$Ca^{++} + HPO_4^{--} \rightleftharpoons CaHPO_4 \downarrow$$

यह पानी में अविलेय है।

एक-कैलसियम ऑर्थोफॉसफेट, $Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$—यह फॉस-फोरिक ऐसिड और त्रिकैलसियम फॉसफेट के योग से बनता है—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

यह अन्य दोनों फाँसफेटों से इस बात में भिन्न है कि यह पानी में विलेय है। पर यदि फाँसफोरिक ऐसिड आधिक्य में न हो तो यह द्विकैलसियम लवण में परिणत हो जायगा जो अविलेय है—

$$3Ca(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons 3CaHPO_4 + 3H_3PO_4$$

चूने का सुपरफॉसफेट (Superphosphate of lime)—इसका उपयोग खाद में बहुत होता है। यह जिप्सम और एक-कैलसियम ऑर्थो फॉसफेट का मिश्रण है [$Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$]। सन् १७६५ में फोरक्रौय (Fourcroy) और वौकेलिन (Vauquelin) ने इसे तैयार किया था। हड्डी की राख में जो कैलसियम फाँसफेट होता है, उसमें तौल की $^2/_3$ मात्रा सलफ्यूरिक ऐसिड की छोड़ी गयी। निम्न प्रकार प्रतिक्रिया हुई—

$$5Ca_3(PO_4)_2 + 11H_2SO_4 = 4Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_3PO_4 + 11CaSO$$

इसका उपयोग खाद में विशेष रूप से होता है। आजकल तो सुपर फॉसफेट शिला प्रस्तरों से जैसे एपेटाइट आदि से बनाया जाता है। ये खनिज पानी में अविलेय हैं, पर सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से जो कैलसियम द्विहाइड्रोजन फॉसफेट, $Ca(H_2PO_4)_2$, बनता है वह जल में विलेय है। इस प्रतिक्रिया में इतनी गरमी पैदा होती है कि बहुत सा पानी उड़ जाता है, और ठोस पदार्थ रह जाता है जिसे ऐसा का ऐसा ही खाद के काम में लाते हैं। इसके बनाने की सफलता पानी की मात्रा और सलफ्यूरिक ऐसिड की सान्द्रता–इन दो बातों पर निर्भर है। पानी बस इतना ही होना चाहिये जितना निम्न हाइ-ड्रेटों को बनाने के लिये नितान्त आवश्यक हो, और जितना पानी प्रतिक्रिया की गरमी से उड़ सके।

$$3Ca(H_2PO_4)_2 + 3H_2O = 3Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$$

$$2CaSO_4 + 2H_2O = 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

अगर पानी अधिक होगा तो कीचड़ ऐसा हो जायगा और यदि पानी कम होगा तो मुक्त फॉसफोरिक ऐसिड बच रहेगा।

वस्तुतः आधुनिक विधि में तो सुपरफॉसफेट बन्द बर्तनों में बनाते हैं जिससे प्रतिक्रिया तेजी से भी चलती है, और कोई भाप बाहर नहीं निकल पाती, पानी भी नष्ट नहीं होता, अतः ऐसिड की सान्द्रता बिलकुल बस में रहती है। इस विधि में जो सुपरफॉसफेट बनता है, वह पुरानी विधि के माल के समान कड़ा भी नहीं होता। सुपरफॉसफेट बनाने के औटोक्लेव २१ फुट लम्बे और दोनों ओर शंकु के आकार के होते हैं। सिरों के घेरे का व्यास ५ फुट ७ इंच और बीच के भाग के घेरे का व्यास ६ फुट ७ इंच होता है। इन औटोक्लेवों में सीसे का अस्तर लगा होता है। प्रति मिनट यह पाँच बार गेयर पर घूमा करते हैं। एक एक बार में ६ टन माल बोझा जा सकता है। १ मिनट माल बोझने में लगता है। ३० मिनट में ही प्रतिक्रिया इतनी उग्र हो जाती है कि अन्दर का दाब ६५ पौंड प्रति वर्ग इंच हो जाता है। फिर कुछ मिनटों में ही सुपरफॉसफेट तैयार हो जाता है। औटोक्लेव घूमता ही रहता है, और इसी बीच तैयार माल एक मुखद्वार से निकाल लिया जाता है।

कैलसियम सलफाइड, CaS—चूने को हाइड्रोजन सलफाइड के साथ गरम करके यह बनाया जाता है। $CaO + H_2S = CaS + H_2O$। कैलसियम सलफेट को कार्बन से अपचित करके भी इसे प्राप्त कर सकते हैं—

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$$

चूने और गन्धक के योग से भी बनता है—

$$2CaO + 3S = 2CaS + SO_2$$

लीब्लांक सोडा विधि के सम्बन्ध में इसका उल्लेख पीछे किया जा चुका है।

यह नीरंग पदार्थ है। शुष्कावस्था में इसमें कोई गन्ध नहीं होती। इसमें तीव्र स्फुरण शक्ति होती है, लगभग ज़िंक सलफाइड ऐसी। यह ठीक है कि यह स्फुरण शुद्ध सलफाइड में नहीं होता—केवल कुछ अशुद्धियों (अपद्रव्यों) के कारण उत्पन्न होता है। अशुद्धियाँ बहुधा मैंगनीज़, बिसमथ, ताँबा, टंगस्टन आदि धातुओं के सूक्ष्म अंश होती हैं। इन अशुद्धियों से स्फुरण का वस्तुतः क्या संबंध है, यह निश्चित रूप से नहीं कहा जा सकता।

विस्फुरक सलफाइड—प्रयोगशाला में विस्फुरक कैलसियम सलफाइड बनाना कुछ कठिन है। निम्न विधि का प्रयोग किया जा सकता है। चूने को मेथिलेटेड स्पिरिट (जिसमें सूक्ष्मांश बिसमथ नाइट्रेट का हो) से भिगोओ। जब शुष्क हो जाय तो इसमें अधिक सा गन्धक और कुछ स्टार्च, और थोड़ा सा सोडियम क्लोराइड मिलाओ। बन्द मूषा में इसे देर तक रक्ततप्त करो। इस विधि में सफलता इस पर भी निर्भर है कि चूना कैसा है। मछली की हड्डियों का चूना अच्छा माना जाता है। एक बार प्रकाश में रखने पर घण्टों यह अंधेरे में चमकता रह सकता है।

कैलसियम सलफाइड पानी में उदविच्छेदित होकर हाइड्रोसलफाइड देता है—

$$2CaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2$$

यह हाइड्रोसलफाइड चूने के दूध और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से भी बनता है—

$$Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(HS)_2 + 2H_2O$$

इसका उपयोग त्वचा के अनावश्यक बाल उड़ाने में किया जाता है। चमड़े के कारखानों में भी प्रयोग होता है।

चूने के दूध को गन्धक के साथ उबालने पर कई प्रकार के पोलि-सलफाइड अर्थात् बहु-सलफाइड (CaS_2 से लेकर CaS_7 तक) बनते हैं जो संभवतः सलफाइड और थायोसलफेट के मिश्रण होते हैं।

कैलसियम बाइसलफाइट, $Ca(HSO_3)_2$—चूने के दूध में सलफर द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित करने पर यह बनता है। इसका उपयोग काग़ज़ की लुगदी का रंग उड़ाने में होता है। शराब के कारखाने में भी कीटाणु-नाशन में इसका प्रयोग होता है।

कैलसियम सलफेट, $CaSO_4$—जैसा कि पहले कहा जा चुका है, प्रकृति में यह **एनहाइड्राइट,** $CaSO_4$, और जिप्सम, $CaSO_4 \, 2H_2O$, के रूप में पाया जाता है। इसकी एक मणिभीय जाति एलेबेस्टर भी कहलाती है।

कैलसियम के विलेय लवणों के विलयन में विलेय सलफेट डालने पर कैलसियम सलफेट, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, का अवक्षेप आता है। कैलसियम सलफेट सलफ्यूरिक ऐसिड और कैलसियम कार्बोनेट के योग से भी बनाया जा सकता है।

कैलसियम सलफेट अमोनियम सलफेट के सान्द्र विलयन के साथ एक द्विगुण लवण बनाता है जो विलेय है। इस विधि से कैलसियम और स्ट्रौंशियम के लवण प्रयोग-रसायन में अलग अलग किये जाते हैं।

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$$

अविलेय   विलेय

कैलसियम क्रोमेट, $CaCrO_4$ —यह बेरियम और स्ट्रौंशियम क्रोमेटों से अधिक विलेय है, अतः पोटैसियम क्रोमेट के साथ ऐसीटिक ऐसिड की विद्यमानता में यह अवक्षेप नहीं देता, जैसा कि बेरियम क्रोमेट करता है।

कैलसियम फ्लोराइड, CaF_2—प्रकृति में यह **फ्लोराइट** (fluorite) या **फ्लोरस्पार** (fluorspar) के रूप में पाया जाता है। यह खनिज किसी अम्ल में नहीं घुलता, यद्यपि प्रयोगशाला में तैयार कैलसियम फ्लोराइड अम्लों में विलेय है।

कैलसियम लवण के विलयन में पोटैसियम फ्लोराइड का विलयन डालने पर कैलसियम फ्लोराइड का सफ़ेद अवक्षेप मिलता है—

$$CaCl_2 + K_2F_2 = CaF_2 \downarrow + 3KCl$$

कैलसियम फ्लोराइड खनिज के जो पारदर्शक टुकड़े प्रकृति में मिलते हैं उनका वर्तनांक बहुत कम है और यह वर्ण विश्लेषण भी कम करते हैं, अतः इनका उपयोग दूरबीन और सूक्ष्म दर्शकों में किया जाता है। ये फ्लोराइट मणिभ उपरक्त (infrared) और नीलोत्तर (ultraviolet) रश्मियों के लिये भी पारदर्शक है।

कैलसियम क्लोराइड, $CaCl_2$ —यह पदार्थ अमोनिया-सोडा विधि में व्यर्थ बरबाद होता है, और इसका कोई अच्छा उपयोग पता नहीं चला है। कैलसियम कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से यह बनाया जा सकता है। निर्जल कैलसियम क्लोराइड का उपयोग जल-शोषण के लिये किया जाता है क्योंकि यह प्रबल जलग्राही पदार्थ है। निर्जल क्लोराइड ७७५° पर गलता है। फॉसफोरस पंचौक्साइड इससे भी अच्छा शोषक है, क्योंकि सजल कैलसियम क्लोराइड का थोड़ा सा वाष्पदाव होता ही है।

अमोनिया कैलसियम क्लोराइड के साथ $CaCl_2 \cdot 8NH_3$ बनाती है अतः इसके पानी का शोषण कैलसियम क्लोराइड के साथ नहीं किया जा सकता।

कैलसियम क्लोराइड पानी में बहुत विलेय है। यह पानी के साथ कई हाइड्रेट बनाता है, जिनमें से कमरे के तापक्रम पर $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ही स्थायी है। १०० ग्राम पानी में २०° पर ७४ ग्राम और ६०° पर १३६ ग्राम विलेय है। इसके सान्द्र विलयनों का उपयोग ऊँचे तापक्रम वाले जल-ऊष्मकों की भाँति किया जा सकता है। ३२५ प्रतिशत वाला विलयन १८०° पर उबलता है। ये विलयन तैलों की अपेक्षा अधिक स्वच्छ होते हैं, और सलफ्यूरिक ऐसिड की तरह भयानक भी नहीं होते अतः इन विलयनों के ऊष्मकों (baths) का द्रवणांक आदि निकालने में उपयोग किया जा सकता है।

$CaCl_2 . 6H_2O$ लवण भी बहुत विलेय है। इसका समावस्थी विन्दु (eutectic point) भी बहुत नीचे है। अतः १·४४ भाग मणिभीय क्लोराइड और १ भाग बर्फ का मिश्रण—५५° तक का नीचा तापक्रम दे सकता है।

स्ट्रौंशियम, *Sr*

[Strontium]

सन् १८०८ में सर हम्फ्री डेवी ने सबसे पहले स्ट्रौंशियम धातु तैयार की। स्ट्रौंशियम कार्बोनेट से तो लोग पहले भी परिचित थे। इस धातु के मुख्य खनिज **सेलेस्टाइन**, (celestine) $SrSO_4$, और **स्ट्रौंशियेनाइट**, (strontianite) $SrCO_3$, हैं। सेलेस्टाइन की थोड़ी सी मात्रा हमारे देश में भी पायी जाती है।

स्ट्रौंशियम धातु बनाने की भी लगभग वही विधियाँ हैं जो कैलसियम की। बुन्सन ने स्ट्रौंशियम क्लोराइड और अमोनियम क्लोराइड के मिश्रण को गलाया, और इसका विद्युत् विच्छेदन किया। कैथोड पर स्ट्रौंशियम धातु मिली—

गुडविन (Goodwin) की विधि में लोहे के बने पात्र में स्ट्रौंशियम क्लोराइड गलाया गया, और यह लोहा ही कैथोड था। ऐनोड कार्बन का था।

स्ट्रौंशियम कम घनत्व की श्वेत धातु है जिसका रंग चाँदी जैसा होता है, यह घनवर्धनीय और तन्य है। रासायनिक गुणों में यह कैलसियम से मिलती जुलती है, और कैलसियम की अपेक्षा अधिक क्रियाशील है। निम्न प्रतिक्रियायें उल्लेखनीय हैं—

(१) हवा में—$2Sr + O_2 \rightarrow 2SrO$

(२) नाइट्रोजन से—$3Sr + N_2 \rightarrow Sr_3N_2$

(३) दाब में हाइड्रोजन से $Sr + H_2 \rightarrow SrH_2$

(४) हैलोजनों से $Sr + Cl_2$ [Br_2 या I_2]$\rightarrow SrCl_2$
[$SrBr_2$ या $Sr I_2$]

(५) पानी से $Sr + 2H_2O \rightarrow Sr(OH)_2 + H_2$

स्ट्रौंशियम का परमाणुभार भी कैलसियम में परमाणुभार के समान निकाला गया है। यह ८७·६३ है। स्ट्रौंशियम के समस्थानिक ८६ और ८८ भी ज्ञात हैं।

स्ट्रौंशियम आयन के सामान्य गुण—(१) स्ट्रौंशियम के विलेय लवण पानी में स्ट्रौंशियम आयन, Sr^{++}, देते हैं—

$$SrCl_2 \rightleftharpoons Sr^{++} + 2Cl^-$$

स्ट्रौंशियम के कार्बोनेट और सलफेट बहुत ही कम विलेय हैं। स्ट्रौंशियम कार्बोनेट का विलेयता गुणनफल, $[Sr^{++}][CO_3^{--}]$ = १·६×१०⁻⁹, और सलफेट का, $[Sr^{++}][SO_4^{--}]$ = २·८×१०⁻⁷ है। स्ट्रौंशियम लवणों के विलयन में अमोनिया और अमोनियम कार्बोनेट छोड़ने पर स्ट्रौंशियम कार्बोनेट का अवक्षेप आता है—

$$Sr^{++} + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow SrCO_3 \downarrow + 2NH_4^+$$

कार्बोनेट का यह अवक्षेप ऐसीटिक ऐसिड और अन्य अम्लों में विलेय है। स्ट्रौंशियम लवणों के विलयन में अमोनियम सलफेट के साथ जो अवक्षेप आता है वह किसी अम्ल में विलेय नहीं है।

$$Sr^{++} + SO_4^{--} \rightarrow SrSO_4 \downarrow$$

कैलसियम सलफेट से स्ट्रौंशियम सलफेट इस बात में भिन्न है। कैलसियम क्रोमेट की अपेक्षा स्ट्रौंशियम क्रोमेट भी कम विलेय है।

स्ट्रौंशियम के लवण बुन्सन ज्वाला को चटक किरमिज़ी रंग (crimson) देते हैं। इनके स्पेक्ट्रम में लाल, नारंगी और नीली रेखायें मिलती हैं।

स्ट्रौंशियम ऑक्साइड, SrO—स्ट्रौंशियम कार्बोनेट को तपा कर स्ट्रौंशियम ऑक्साइड उसी तरह बन सकता है जैसे कैलसियम कार्बोनेट से कैलसियम ऑक्साइड, पर विभाजन का तापक्रम स्ट्रौंशियम के लिये सापेक्षतः ऊँचा है। अच्छा तो यह होगा कि स्ट्रौंशियम नाइट्रेट को गरम करके ऑक्साइड बनाया जाय—

$$2Sr(NO_3)_2 = 2SrO + 4NO_2 + O_2$$

व्यापारिक मात्रा में यह ऑक्साइड सेलेस्टाइन, $SrSO_4$, से बनाते हैं। इसे कार्बन के साथ गरम करने पर स्ट्रौंशियम सलफाइड बनता है—

$$SrSO_4 + 2C = SrS + 2CO_2$$

स्ट्रौंशियम सलफाइड पर फिर कास्टिक सोडा की प्रतिक्रिया करते हैं—

$$SrS + 2NaOH = Sr(OH)_2 + Na_2S$$

पानी से इस मिश्रण को धो कर सोडियम सलफाइड तो दूर कर देते हैं, और जो हाइड्रौक्साइड बच रहता है, उसे तपा कर ऑक्साइड में परिणत कर लेते हैं—

$$Sr(OH)_2 = SrO + H_2O$$

स्ट्रौंशियम का यह ऑक्साइड अपने गुणों में कैलसियम ऑक्साइड (दाहक चूना) के समान है। इसे स्ट्रौंशिया भी कहते हैं। पानी से बुझाने पर गरमी निकलती है और हाइड्रौक्साइड बनता है—

$$SrO + H_2O = Sr(OH)_2 + \text{१६'४४ केलारी}$$

सीरा से शक्कर प्राप्त करने में इस हाइड्रौक्साइड का उपयोग किया जाता है।

स्ट्रौंशियम परौक्साइड, SrO_2—स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से कैलसियम परौक्साइड के समान यह भी बनता है।

स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड, $Sr(OH)_2$—यह स्ट्रौंशिया और पानी के योग से तो बनता ही है, इसे स्ट्रौंशियम कार्बोनेट और भाप के योग से भी (५००-६००° पर) तैयार कर सकते हैं—

$$SrCO_3 + H_2O = Sr(OH)_2 + CO_2$$

बूझे चूने की अपेक्षा यह हाइड्रौक्साइड पानी में अधिक विलेय है। १०० ग्राम पानी में २०° पर ०·८१ ग्राम, और १००·२°पर २·२७ ग्राम। अतः इसके क्षारीय गुण चूने के पानी की अपेक्षा अधिक प्रबल हैं।

स्ट्रौंशियम कार्बोनेट, $SrCO_3$—यह स्ट्रौंशियेनाइट (strotianite) के रूप में पाया जाता है जो एरेगोनाइट का समरूपी है। सेलेस्टाइन को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर यह बनता है—

$$SrSO_4 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2SO_4$$

प्रयोगशाला में भी हम अविलेय स्ट्रौंशियम सलफेट को कार्बोनेट में (जो अम्लों में विलेय है) इसी प्रकार परिणत करते हैं। गलित मिश्रण में पानी मिलाने पर सोडियम सलफेट तो घुल जाता है, और कार्बोनेट रह जाता है। स्ट्रौंशियम कार्बोनेट गुणों में कैलसियम कार्बोनेट के समान है। पर यदि इसे तपा करके विभाजित करना हो ($SrCO_3 \rightarrow SrO + CO_2$) तो तापक्रम १२००° से ऊँचा ही चाहिये।

स्ट्रौंशियम नाइट्रेट, $Sr(NO_3)_2$—यह यों तो किसी भी सामान्य विधि से बनाया जा सकता है जैसे ऑक्साइड या कार्बोनेट पर नाइट्रिक ऐसिड के योग से, पर व्यापार में यह स्ट्रौंशियम क्लोराइड के सान्द्र विलयन में सोडियम नाइट्रेट का विलयन मिला कर बनाते हैं—

$$SrCl_2 + 2NaNO_3 = Sr(NO_3)_2 + 2NaCl$$

सान्द्र विलयन में से स्ट्रौंशियम नाइट्रेट के मणिभ, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ पृथक् हो आते हैं। यह पदार्थ पानी में बहुत विलेय है, २०° पर १०० ग्राम पानी में ६८ ग्राम। फुलझड़ी और आतिशबाज़ी में लाल रंग की ज्वालाओं और चिनगारियों के लिये इसका बहुत उपयोग होता है। इसके नाइट्रेट का जो ऑक्सीजन है वह इस कला में बड़ा सहायक होता है।

स्ट्रौंशियम सलफाइड, SrS—यह स्ट्रौंशियम सलफेट को कार्बन द्वारा अपचित करके अथवा स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बनाया जा सकता है—

$$SrSO_4 + 2C = SrS + 2CO_2$$

$$Sr(OH)_2 + H_2S = SrS + 2H_2O$$

कैलसियम सलफाइड के समान यह भी विस्फुरक है।

स्ट्रौंशियम सलफेट, $SrSO_4$—प्रकृति में यह सेलेस्टाइन के रूप में पाया जाता है। स्ट्रौंशियम लवण के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड डालने पर स्ट्रौंशियम सलफेट का रवेदार अवक्षेप आसानी से आ जाता है—

$$SrCl_2 + H_2SO_4 = SrSO_4 + 2HCl$$

यह पानी में बहुत कम ही विलेय है (१८° पर ०·०१ प्रतिशत के लगभग)। कैलसियम सलफेट के तो हाइड्रेट भी मिलते हैं, पर इसके नहीं। यह अमोनियम सलफेट के विलयन में भी नहीं घुलता। इस बात में यह कैलसियम सलफेट से भिन्न है। पर यदि गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में स्ट्रौंशियम सलफेट घोल कर ठंढा किया जाय तो स्ट्रौंशियम ऐसिड सलफेट, $Sr(HSO_4)_2$, मिलेगा—

$$SrSO_4 + H_2SO_4 = Sr(HSO_4)_2$$

स्ट्रौंशियम क्रोमेट, $SrCrO_4$ —यह मणिभीय पीला पदार्थ है जो पानी में कम ही विलेय है। १५° पर ८३२ भाग पानी में एक भाग), पर यह ऐसीटिक ऐसिड में घुल जाता है। इस बात में यह बेरियम क्रोमेट से भिन्न है। स्ट्रौंशियम क्लोराइड के शिथिल विलयन में पोटैसियम क्रोमेट का विलयन डालने पर यह बनता है।

$$SrCl_2 + K_2CrO_4 = SrCrO_4 + 2KCl$$

स्ट्रौंशियम फ्लोराइड, SrF_2—यह कैलसियम फ्लोराइड के समान ही अविलेय श्वेत पदार्थ है।

स्ट्रौंशियम क्लोराइड, $SrCl_2$—यह स्ट्रौंशियम कार्बोनेट पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बनाया जा सकता है। यह कैलसियम क्लोराइड के समान ही षष्ठ-हाइड्रेट, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ बनाता है। यह पानी में उसी तरह विलेय भी बहुत है (१८° पर १०० ग्राम पानी में ५० ग्राम निर्जल क्लोराइड घुलता है)। पर कैलसियम क्लोराइड की अपेक्षा यह कम जलग्राही है।

परिमापन(Estimation)—स्ट्रौंशियम का परिमापन स्ट्रौंशियम सलफेट अवक्षिप्त करके करते हैं। विलेयता कम करने के लिये थोड़ा सा एलकोहल भी मिला देते हैं।

बेरियम, *Ba*

[Barium]

बहुत दिन हुए बोलोग्ना के एक चर्मकार कैसिग्रोरोलस (Casciorolus) ने बेरियम सलफ़ाइड में फॉसफोरस की सी चमक देखी। उस समय से बेरियम लवणों की ओर लोगों का ध्यान गया। सन् १७७४ में शीले (Scheele) ने बेरियम और कैलसियम लवणों के अन्तर को समझा। बेराइटीज़ (barytes) के नाम पर बेरियम शब्द पड़ा है। बेराइटीज़ बेरियम सलफेट का इसलिये नाम था, कि यह खनिज काफी भारी था (बेरीस=भारी), सन् १८०८ में डेवी ने बेरियम संरस (एमलगम)। तैयार किया, पर शुद्ध बेरियम तो १९०१ में गुएट्ज़ (Guntz) ने तैयार किया।

बेरियम का सबसे प्रसिद्ध खनिज बेराइटीज़ या 'हेवी स्पार' (heavy spar) है, यह बेरियम सलफेट है। एक दूसरा खनिज **विदेराइट** (witherite) बेरियम कार्बोनेट है। प्सिलोमेलेन (psilomelane) नामक खनिज बेरियम मैंगेनाइट है।

धातुकर्म—बेरियम का ऑक्सीजन के प्रति इतना स्नेह है कि शुद्ध रूप में इस धातु को प्राप्त करना बड़ा कठिन काम हो गया है। डेवी ने बेरियम क्लोराइड को गला कर उसका विद्युत् विच्छेदन किया। कैथोड पारे का लिया गया था। विद्युत् विच्छेदन से जो धातु बनी, वह पारे के साथ संरस (amalgam) बन गयी। इस संरस को सुखा लिया गया और फिर पारा स्रवित करके बेरियम धातु प्राप्त की। इस विधि में विशेष कठिनाई इस बात की है कि संरस में से पानी पूर्णतः सुखा लेना आवश्यक होता है। दूसरी बात यह भी है कि ऊँचे तापक्रम पर भी बेरियम में से पारा पूर्णतः अलग नहीं होता।

$BaCl_2$

एनोड: $Cl_2 \leftarrow 2Cl^-$

कैथोड (पारा): $Ba^{++} \rightarrow Ba + Hg \rightarrow$ Ba संरस $\rightarrow Ba$

१२००° तापक्रम पर बेरियम ऑक्साइड को ऐल्यूमीनियम चूर्ण द्वारा अपचित करके भी बेरियम पा सकते हैं—

$$3BaO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ba$$

गुण—यह काफी नरम सफ़ेद धातु है जिसका द्रवणांक ८५०° और क्वथनांक ९५०° के ऊपर है। यह कैलसियम और स्ट्रौंशियम की अपेक्षा

अधिक क्रियाशील है। इसके चूर्ण को हवा में छोड़ दें, तो यह जल उठता है। यह जल के योग से बेरियम हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन देता है। यह एलकोहल के साथ बेरियम एथौक्साइड देता है। कैलसियम से इस बात में भिन्न है। यह सीसे के समान घनवर्धनीय है।

$$2Ba + O_2 = 2BaO$$

$$Ba + 2H_2O = 2Ba(OH)_2 + H_2$$

$$Ba + 2C_2H_5OH = (C_2H_5O)_2Ba + H_2$$

परमाणुभार—कैलसियम के समान ही इसका परमाणुभार निकाला गया। यह १३७·३७ आता है।

ऑक्साइड—बेरियम के तीन ऑक्साइड पाये जाते हैं—(१) बेरियम सबौक्साइड, Ba_2O; बेरियम ऑक्साइड, BaO, और बेरियम परौक्साइड BaO_2।

बेरियम सबौक्साइड, Ba_2O--बेरियम ऑक्साइड को मेगनीशियम के साथ गरम करके यह बनाया गया है। यह काला-सा पदार्थ है—

$$2BaO + Mg = Ba_2O + MgO$$

बेरियम ऑक्साइड, BaO—बेरियम ऑक्साइड या बेरियम नाइट्रेट को गरम करके यह बनाया जा सकता है—

$$Ba(OH)_2 = BaO + H_2O$$

$$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

बेरियम कार्बोनेट को अकेले गरम करके तो बेरियम ऑक्शाइड नहीं बनता पर यदि कार्बन के साथ गरम करें तो आसानी से बन सकता है—

$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO$$

बिजली की भट्टी के तापक्रम पर बेरियम सलफेट का कार्बन से अपचयन हो जाता है। इस तरह जो बेरियम सलफाइड बनता है, वह फिर बेरियम सलफेट से प्रतिक्रिया करता है। इस प्रकार बेरियम ऑक्साइड बन जाता है—

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

$$BaS + 3BaSO_4 = 4BaO + 4SO_2$$

बेरियम ऑक्साइड सफेद चूर्ण है जो ऊँचे तापक्रम पर ही गलता है। यह द्रवणांक चूने के द्रवणांक से कम है। पानी के संसर्ग से यह इतनी गरमी देता है कि गरम होकर स्वयं चमक उठता है।

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2 + 24{\cdot}24 \text{ कैलॉरी}$$

यह अच्छा शोषक है। पिरिडिन आदि कार्बनिक भस्मों को निर्जल करने के काम में आता है। कार्बन द्विऑक्साइड का भी शोषण करता है। हवा में गरम किये जाने पर यह बेरियम परौक्साइड देता है—

$$2BaO + O_2 \rightleftharpoons 2BaO_2$$

बेरियम परौक्साइड, BaO_2—४००° के ऊपर बेरियम ऑक्साइड और ऑक्सीजन में निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$2BaO + O_2 \rightleftharpoons 2BaO_2 + \text{२४·२ केलॉरी}$$

यदि तापक्रम और बढ़ाया जाय, तो प्रतिक्रिया का उत्क्रमण हो जाता है, और परौक्साइड विभाजित होकर ऑक्सीजन और बेरियम ऑक्साइड देता है। यदि दाब भी अधिक कर दिया जाय तो भी परौक्साइड का विभाजन होने लगता है। इस प्रतिक्रिया का उपयोग ऑक्सीजन बनाने में **(ब्रिन की विधि)** किया जाता है।

बेरियम परौक्साइड सफेद अविलेय चूर्ण है। जल के साथ यह अष्ट-हाइड्रेट, $BaO_2 \cdot 8H_2O$ बनाता है। अम्लों के संपर्क से ठंडे में हाइड्रोजन परौक्साइड देता है—

$$BaO_2 + 2HCl = H_2O_2 + BaCl_2$$

पर गरम करने पर ऑक्सीजन निकलता है—

$$2BaO_2 + 4HCl = 2H_2O + O_2 + 2BaCl_2$$

यह कार्बन द्विऑक्साइड के योग से बेरियम कार्बोनेट और ऑक्सीजन देता है—

$$2BaO_2 + 2CO_2 = 2BaCO_3 + O_2$$

इस परौक्साइड का उपयोग हाइड्रोजन परौक्साइड बनाने में होता है।

बेरियम हाइड्रौक्साइड, $Ba(OH)_2$ —यह बेरियम ऑक्साइड और पानी के योग से बनता है जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है। बेरियम कार्बोनेट को भाप के प्रवाह में रक्त-तप्त तापक्रम पर गरम करके यह व्यापारिक मात्रा में तैयार किया जाता है—

$$BaCO_3 + H_2O = Ba(OH)_2 + CO_2$$

इस काम के लिए चाहें तो विदेराइट का प्राकृतिक कार्बोनेट लें अथवा बेरियम सलफेट और कार्बन के योग से बेरियम सलफाइड और फिर कार्बन द्विऑक्साइड के योग से कार्बोनेट बना लें—

$$BaSO_4 \xrightarrow{C} BaS \xrightarrow{CO_2} BaCO_3 \xrightarrow[\text{रक्त-ताप}]{H_2O} Ba(OH)_2$$

बेरियम हाइड्रौक्साइड निर्जल अवस्था में श्वेत चूर्ण है, पर इसका मणिभीय अष्ट हाइड्रेट, $Ba(OH)_2 . 8H_2O$, भी मिलता है। यह हाइड्रेट गरम करने पर पहले तो पिघलता है और फिर पानी दे डालता है। निर्जल यौगिक ३२५° पर गलता है और ६००° के निकट विभाजित होने लगता है, पर ९००-१०००° के नीचे विभाजन की गति धीमी ही है।

$$Ba(OH)_2 \underset{९००°}{\rightleftharpoons} BaO + H_2O$$

बेरियम हाइड्रौक्साइड पानी में कैलसियम और स्ट्रौंशियम हाइड्रौक्साइड की अपेक्षा अधिक विलेय है। घुल कर बेरीटा (baryta) विलयन मिलता है। इससे अम्लों का अनुमापन (titration) किया जा सकता है। १५° पर १०० ग्राम पानी में ३·२३ ग्राम और १००° पर १०१ ग्राम निर्जल बेरियम हाइड्रौक्साइड, $Ba(OH)_2$, विलेय है। विलयन में हाइड्रौक्सिल आयनें काफी होती हैं—

$$Ba(OH)_2 \rightleftharpoons Ba^{++} + 2OH^-$$

नार्मल विलयन के लिये १५७·७५ ग्राम प्रति लीटर $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ चाहिये।

बेरियम हाइड्रौक्साइड के विलयन की उपयोगिता अनुमापन में यह है कि यह कार्बन द्विऑक्साइड से सदा मुक्त रहता है। जो कुछ कार्बन द्वि-ऑक्साइड शोषित हुआ, वह अविलेय बेरियम कार्बोनेट बन कर पृथक् हो गया—

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 \downarrow + H_2O$$

यह विशेषता अन्य क्षारीय विलयनों में जैसे कास्टिक सोडा, या अमोनिया के, नहीं है। बेराइटा विलयन से अनुमापन करने के लिये विशेष ब्यूरेट काम में आते हैं।

बेराइटा का उपयोग सलफ्यूरिक ऐसिड दूर करने में भी किया जाता है क्योंकि यह अविलेय बेरियम सलफेट देता है—

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2H_2O$$

बेरियम आयन के सामान्य गुण—बेरियम लवण पानी में घुल कर निम्न प्रकार नीरंग बेरियम आयन देते हैं—

$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{++} + 2Cl^-$$

बेरियम आयनें सलफेट आयनों के साथ बेरियम सलफेट का सफ़ेद अवक्षेप देती हैं—

$$Ba^{++} + SO_4^{--} = BaSO_4 \downarrow$$

बेरियम आयनें अमोनियम कार्बोनेट के साथ बेरियम कार्बोनेट का अवक्षेप देंगी—

$$Ba^{++} + (NH_4)_2 CO_3 = BaCO_3 \downarrow + 2NH_4^+$$

यह अवक्षेप पानी और अमोनिया के विलयन में अविलेय पर ऐसीटिक ऐसिड में घुल जाता है। इस विलयन में फिर पोटैसियम क्रोमेट का विलयन छोड़ा जाय तो बेरियम क्रोमेट का पीला अवक्षेप आता है—

$$Ba^{++} + K_2 CrO_4 = Ba CrO_4 \downarrow + 2K^+$$

सोडियम फॉसफेट के साथ भी अमोनिया के विलयन में बेरियम के विलेय लवण बेरियम फॉसफेट का अवक्षेप देते हैं, पर यह अवक्षेप ऐसीटिक ऐसिड में विलेय है।

सभी बेरियम लवण बुन्सन ज्वाला को हरा रंग देते हैं।

बेरियम कार्बोनेट, $BaCO_3$—यह बेरियम क्लोराइड के विलयन में सोडियम या अमोनियम कार्बोनेट का विलयन मिला कर बनाया जा सकता है। व्यापारिक मात्रा में बनाना हो तो बेरियम सलफेट को कार्बन से अपचित (reduce) करना चाहिये और इस प्रकार जो बेरियम सलफाइड बने उस पर कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करना चाहिये—

$$Ba SO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

$$BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3 \downarrow + H_2 S$$

यह कैलसियम कार्बोनेट के समान श्वेत चूर्ण है। पर उसकी तरह साधारण तापक्रम पर तपा कर विभाजित नहीं किया जा सकता। विभाजन के लिये १२००° से अधिक तापक्रम चाहिये। यह पानी में अविलेय है और कार्बन द्विऑक्साइड के आधिक्य में भी घुल कर अधिक बाइकार्बोनेट नहीं देता—

$$BaCO_3 + CO_2 + H_2 O \rightleftharpoons Ba(HCO_3)_2$$

यह प्रबल विष है। चूहों को मारने के लिये आटे में मिला कर इसकी गोलियाँ धोखे से खिलायी जाती हैं।

बेरियम नाइट्रेट, $Ba(NO_3)_2$ —यह सोडियम नाइट्रेट और बेरियम क्लोराइड के विलयनों के विनिमय से बनाया जा सकता है—

$$BaCl_2 + 2NaNO_3 = Ba(NO_3)_2 + 2NaCl$$

बेरियम नाइट्रेट अन्य नाइट्रेटों की अपेक्षा कम विलेय है, १८° पर १०० ग्राम पानी में ७·७ ग्राम और १००° पर २५ ग्राम ही। बेरियम नाइट्रेट की अपेक्षा **बेरियम नाइट्राइट** अधिक विलेय है (१८° पर १०० ग्राम पानी में ७८ ग्राम, और १००° पर ४६१ ग्राम)।

बेरियम सलफाइड, BaS—जैसा कहा जा चुका है, यह बेरियम सलफेट को कोयले के साथ गरम करके बनाया जाता है—

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

अन्य धातुओं के लवणों की सूक्ष्म उपस्थिति में यह स्फुरण देता है। स्फुरण की दीप्ति का रंग नारंगी होता है।

बेरियम सलफेट, $BaSO_4$—प्रकृति में जो बेराइटीज़ या "हैवी स्पार" मिलता है वह बेरियम सलफेट है। बेरियम के विलेय लवणों में सलफ्यूरिक ऐसिड मिलने पर इसका सफ़ेद अवक्षेप आता है—

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HCl$$

इस अविलेय पदार्थ को सुखा कर और तौल कर बेरियम लवणों का परिमापन किया जा सकता है। यदि अवक्षेपण ठंडे सान्द्र विलयनों में किया जायगा तो बेरियम सलफेट के इतने सूक्ष्म कण बनेंगे जो छन्ना कागज़ से छान कर अलग नहीं किये जा सकते। बेरियम थायोसायनेट और मैंगनस सलफेट के संतृप्त विलयनों को मिलाने पर श्लिष्ट अर्थात् जिलेटिनस बेरियम सलफेट का अवक्षेप आता है—

$$MnSO_4 + Ba(CNS)_2 = BaSO_4 \downarrow + Mn(CNS)_2$$

यह जिलेटिनस अवक्षेप थोड़ी देर में फिर अपारदर्शक चूर्ण हो जाता है।

बेरियम सलफेट पानी में बहुत कम विलेय है। इसका विलेयता गुणनफल $[Ba^{++}][SO_4^{--}] = १·२ \times १०^{-१०}$ है।

भारतवर्ष में बेराइटीज़ खनिज बहुत पाया जाता है। मद्रास के करनूल प्रान्त से १९१८-३१ के बीच में २४,५०० टन की खोदाई हुई। अलवर में भी पाया जाता है। प्रति वर्ष भारत में ८००० टन खनिज की आवश्यकता

पड़ती है, जिसमें से लगभग ३००० टन बाहर से आता है। इसका मुख्य उपयोग एनेमल पेंटों में है। चमड़ा, रंग, रबर, आतिशबाज़ी आदि अनेक व्यवसायों में भी इसका उपयोग किया जाता है।

बेरियम सलफेट का व्यवसाय में उपयोग (बेराइटीज़ व्यापार)— पीछे दी गयी प्रतिक्रियाओं से स्पष्ट हो गया होगा कि बेरियम सलफेट से ही हम बेरियम के अन्य लवण तैयार करते हैं। प्रकृति में जो बेरियम सलफेट (बेराइटीज़) पाया जाता है, उसमें कोयला मिला कर घूर्ण भट्ठी में तपाते हैं, इस प्रकार बेरियम सलफाइड बना। यह कंकड़ के रूप में होता है। इसे पानी में अच्छी तरह खलभलाते हैं, और फिर सोडा-राख डाल कर बेरियम कार्बोनेट अवक्षिप्त कर लेते हैं। इस बेरियम कार्बोनेट से अनेक बेरियम यौगिक बनाये जाते हैं। छने हुये विलयन को सान्द्र करने पर सोडियम सलफाइड के रवे, $Na_2S.9H_2O$ (30-33%Na_2S) मिलते हैं, इनके निर्जलीकरण से ६०% सोडियम सलफाइड, Na_2S, के पत्र मिलते हैं।

जैसा पहले कहा जा चुका है, बेरियम कार्बोनेट को अकेले तपा कर ऑक्साइड में परिणत नहीं कर सकते हैं। इसमें कोयला मिला कर तब तपाते हैं। ऐसा करने से बेरियम ऑक्साइड मिलता है जो शुद्ध हवा में ५४०° तक गरम किये जाने पर परौक्साइड में परिणत हो जाता है। इससे हाइड्रोजन परौक्साइड बना सकते हैं। ऐसा करने के लिये फॉसफोरिक ऐसिड का योग किया जाता है। बेरियम फॉसफेट अवक्षिप्त हो जाता है।

प्रतिक्रियाओं का सारांश इस प्रकार है—

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 3CO \text{ (भट्ठी में)}$$
$$BaS + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2S$$
$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO$$
$$2BaO + O_2 = 2BaO_2$$
$$BaO + 9H_2O = Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$$
$$3BaO_2 + 2H_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2 + 3H_2O_2$$
$$Ba_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ba(H_2PO_4)_2$$
$$3Ba(H_2PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3BaSO_4 + 6H_3PO_4$$

ब्लैंक फिक्से

यह अन्त में जो बेरियम ऐसिड फॉसफेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से महीन बेरियम सलफेट बना उसे ब्लैंक फिक्से (Blanc fixe) कहते हैं। इसका उपयोग वर्णक (pigment) के व्यवसाय में होता है।

जो हाइड्रोजन परौक्साइड प्राप्त होता है, वह सुहागे के क्षारीय विलयन के साथ **सोडियम परबोरेट** देता है जिसमें १० % प्राप्य ऑक्सीजन होता है। दाँत के दवाखानों में कीटाणुनाश के लिये इसका विशेष उपयोग होता है।

$$4H_2O_2 + \underset{\text{सुहागा}}{Na_2B_4O_7} + 2NaOH + \text{जल} = \underset{\text{सोडियम परबोरेट}}{4NaBO_2 . H_2O_2 \cdot 3H_2O}$$

बेराइटीज़

लिथोपोन—यदि निम्न प्रतिक्रिया द्वारा ज़िंक सलफाइड और बेरियम सलफेट दोनों एक साथ अवक्षिप्त हों तो जो वर्णक (pigment) प्राप्त होता है उसे "लिथोपोन" (Lithopone) कहते हैं—

$$ZnSO_4 + BaS = ZnS \downarrow + BaSO_4 \downarrow$$

यह लिथोपोन दो अवक्षिप्त पदार्थों का मिश्रण है। यह विषैला नहीं है। इस कारण "सफेदा" (white lead) के स्थान पर इसका उपयोग किया जा सकता है। "सफ़ेदे" से सीसा धातु का विष कभी कभी नुक़सान पहुँचा सकता है।

सन् १८८० में ऑर (Orr) ने यह देखा था कि ऊपर की प्रतिक्रिया से जो मिश्रण बनता है, उसमें वैसी अवस्था में तो सामान पर चिपक कर बैठने का गुण नहीं है, पर इस मिश्रण को यदि तपा लिया जाय, और निस्तप्त भाग को पीस कर पानी के साथ लेई-सा कर लिया जाय, और फिर सुखा लिया जाय तो अच्छा वर्णक तैयार होता है। यह वर्णक चमकीले श्वेत रंग का है, और रंगों के साथ स्थायी है। अकेला धूप में रखने पर काला पड़ जाता है। यह सस्ता भी है और विषैला भी नहीं, इसलिये इसका बहुत उपयोग किया जाता है।

बेरियम फ्लोराइड, BaF_2—यह बेरियम क्लोराइड और पोटैसियम फ्लोराइड के योग से अवक्षिप्त होता है—

$$BaCl_2 + K_2F_2 = 2KCl + BaF_2 \downarrow$$

यह भी कैलसियम फ्लोराइड के समान पानी में कम विलेय है।

बेरियम क्लोराइड, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$—यह बेरियम के लवणों में सबसे अधिक प्रसिद्ध है। बेरियम कार्बोनेट (या हाइड्रौक्साइड) और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बनाया जाता है—

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

बेरियम सलफेट, कोयला और कैलसियम क्लोराइड तीनों का मिश्रण भी ज़ोरों से तपा कर क्लोराइड बना सकते हैं—

$$BaSO_4 + 4C + CaCl_2 = BaCl_2 + 4CO \uparrow + CaS$$

मिश्रण में पानी मिलाते हैं। छान लेने पर छने भाग में कुछ चूना डालते हैं। यदि कैलसियम सलफाइड का कुछ अंश बेरियम क्लोराइड के साथ घुल कर चला आया होगा तो वह अविलेय ऑक्सि-सलफाइड, $CaO.CaS$, बन कर अवक्षिप्त हो जायगा।

निर्जल होने पर बेरियम क्लोराइड श्वेत पदार्थ है, पर मणिभीकरण पर

पारदर्शक नीरंग मणिभ देता है जिनमें पानी के २ अणु हैं। यह जलग्राही नहीं है, इस बात में यह कैलसियम और स्ट्रौंशियम क्लोराइडों से भिन्न है।

१०० ग्राम पानी में २०° पर यह (निर्जल) ३५.७ ग्राम विलेय है, और १००° पर ५८.८ ग्राम। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की उपस्थिति में यह विलेयता और कम हो जाती है, इसीलिये बेरियम क्लोराइड के विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड (सान्द्र) डालने पर मणिभीय अवक्षेप आ जाता है, जो पानी डालने पर फिर घुल जाता है।

बेरियम क्रोमेट, $BaCrO_4$ --बेरियम लवण के विलयन में पोटैसियम क्रोमेट का विलयन डालने पर बेरियम क्रोमेट का पीला अवक्षेप आता है—

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 \downarrow + 2KCl$$

यह अवक्षेप ऐसीटिक ऐसिड में भी नहीं घुलता। इस प्रकार यह स्ट्रौंशियम और कैलसियम क्रोमेटों से भिन्न है।

बेरियम क्लोरेट, $Ba(ClO_3)_2$—यह क्लोरीन और बेरियम हाइड्रौक्साइड के योग से ८०° पर बनता है--

$$6Ba(OH)_2 + 6Cl_2 = Ba(ClO_3)_2 + 5BaCl_2 + 6H_2O$$

विलयन के मणिभीकरण करने पर बेरियम क्लोराइड पहले दूर हो जाता है। यह क्लोरिक ऐसिड और हरे रंग की आतशबाज़ी बनाने के काम आता है।

रेडियम, Ra

[Radium]

हेनरी बेकरेल (Becquerel) ने सन् १८९६ में यूरेनियम लवणों में स्कन्दनकारिता (radioactivity) देखी। यदि फोटोग्राफी के प्लेट को काले काग़ज़ से भलीभाँति ढंक कर यूरेनियम लवणों के पास रक्खा जाय तो भी प्लेट के रजत लवणों का अपचयन हो जाता है। यह गुण यूरेनियम धातु में और उसके सभी लवणों में एक समान था। बेकरेल ने यह भी देखा कि यूरेनियम लवण विद्युत्-दर्शक का विसर्ग (discharge) कर देते हैं। विसर्ग की गति के आधार पर स्कन्दनकारिता (या रेडियमधर्मत्व) का मापन किया जा सकता है।

यूरेनियम सदा पिचब्लेंड खनिज से निकाला जाता था, और इसका शेष भाग फेंक दिया जाता था। इससे ही बड़े अध्यवसाय के अनन्तर

श्रीमान् और श्रीमती क्यूरी (Curie) ने सन् १८९६ में दो नये तत्त्व प्राप्त किये। एक का नाम रेडियम और दूसरे का पोलोनियम रक्खा गया। बाद को डेबीर्न (Debierne) ने इस यूरेनियम के कचरे में से एक तीसरे तत्त्व की खोज की जिसे ऐक्टीनियम कहते हैं।

यूरेनियम खनिज की स्कन्दनकारिता त्यों त्यों बढ़ती देखी गयी ज्यों-ज्यों इसके शोधन से बेरियम लवण की सान्द्रता बढ़ायी जाने लगी। १ टन यूरे

चित्र ६८—मेडेम क्यूरी

नियम के कचरे से १०-२० किलोग्राम ऐसा सलफेट प्राप्त किया गया जिसकी स्कन्दनकारिता मूल स्कन्दनकारिता की ६० गुनी थी। क्यूरियों ने सलफेटों को क्लोराइडों में परिवर्त्तित किया और फिर इनका आंशिक मणिभीकरण किया। अन्त में जो न्यूनतम विलेय भाग रहा उसमें से १ ग्राम से कम ही कुछ ऐसा लवण (रेडियम क्लोराइड) बनाया गया जिसकी स्कन्दन-कारिता यूरेनियम से लाखों गुनी अधिक थी। एक टन पिच ब्लेंड में से ०·३७ ग्राम रेडियम, ०·००००४ ग्राम पोलोनियम और कुछ ऐक्टीनियम मिला।

खनिज—रेडियम प्रकृति में अति सूक्ष्मांशों में बहुत विस्तृत है। बोहीमिया के पिच ब्लेंड से तो यह पहले पहल बनाया ही गया था। अमरीका के कार्नोटाइट (carnotite) में जो कोलोरेडो में मिला, रेडियम की अच्छी मात्रा पायी गयी। बेलजियम कांगो में भी पिच ब्लेंड का अच्छा भण्डार पाया गया। उत्तर पश्चिमी केनाडा की ग्रेट-बेयर झील के तट पर भी सन् १९३० से इसका पता चला।

अधिकांश रेडियम खनिज यूरेनियम के यौगिक हैं। **पिचब्लेंड** तो यूरेनिल यूरेनेट, U_3O_8 या $(UO_2)(UO_3)_2$ है। **कार्नोटाइट** पोटैसियम यूरेनिल वैनेडेट, $K_2O \cdot 2UO_3 . V_2O_5 . H_2O$, है। रेडियम खनिज की पहिचान विद्युत् दर्शक के विसर्ग की गति से अथवा फोटोग्राफिक प्लेट पर किसी भारी धातु की छाया (जैसे चाभी या पैसे की छाया) देख कर की जाती है।

धातु निष्कर्षण—१ ग्राम रेडियम प्राप्त करने के लिये २०० टन खनिज से आरंभ करना पड़ता है। इतनी मात्रा से काम करना कितना कठिन है, और वह भी १ ग्राम पदार्थ प्राप्त करने के लिये, इसका अनुमान साधारण बात नहीं। सम्पूर्ण निष्कर्षण विधि का सारांश इस प्रकार है— (१) पिसे कुटे खनिज को पानी के साथ तर किया जाता है। (२) अनावश्यक खनिज को अलग किया जाता है, (३) फिर बेरियम-रेडियम सलफेटों के अवक्षेपों का मिश्रण प्राप्त करते हैं, (४) इन अविलेय सलफेटों को विलेय लवणों में (क्लोराइड या ब्रोमाइड में) परिणत करते हैं। (५) अन्त में इन हैलाइडों का आंशिक मणिभीकरण (fractional crystallisation) करते हैं। कार्नोटाइट खनिज से रेडियम प्राप्त करने का रूपरेखा नीचे दी जाती है—

कार्नोटाइट
पोटैसियम यूरेनिल वैनेडेट

| गरम
| सान्द्र
| सलफ्यूरिक ऐसिड

विलेय
$RaSO_4$, $BaSO_4$
| पानी से हलका करके
अवक्षेप
$RaSO_4$, $BaSO_4$
| C से अवकरण
RaS, BaS
↓ HCl or HBr
or
$RaBr_2$, $RaCl_2$
और $BaBr_2$ या $BaCl_2$

पहले
$BaBr_2$
या $BaCl_2$

बाद को
$RaBr_2$
या $RaCl_2$
विद्युत् विभाजन

Pt–Ir
ऐनोड पर
$Cl_2 \leftarrow 2Cl^-$

Hg कैथोड पर
Ra^{++}
↓
Ra संरस
↓ H_2 में स्रवण
Ra धातु

रेडियम धातु पाना—रेडियम लवण से रेडियम धातु प्राप्त करना केवल ऐतिहासिक महत्व की बात है। श्रीमती क्यूरी और डेबीर्नें ने सन् १९१० में रेडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से इसे प्राप्त किया। ऐनोड (धनद्वार) प्लैटिनम-इरीडियम का लिया, और कैथोड पर जो रेडियम आया, वह पारे से संयुक्त होकर संरस बन गया। इस संरस को हाइड्रोजन के

वातावरण में स्रवित किया गया, जब तक कि पारा सब उड़ न गया। इस प्रकार बड़ी कुशलता से श्रीमती क्यूरी और इसके सहयोगियों ने रेडियम धातु प्राप्त की।

गुण—रेडियम श्वेत धातु है जिसका घनत्व ५ है। इसका द्रवणांक पहले क्यूरी ने ७००° समझा था, पर बाद को ९६०° पाया गया। इसका क्वथनांक बेरियम की भाँति ११४०° ही है। यह बड़ी क्रियाशील धातु है। हवा में रखने पर ऊपर सतह पर नाइट्राइड बन जाने के कारण यह धातु शीघ्र काली पड़ जाती है। यह काग़ज़ को झुलसा देती है, और पानी से शीघ्र प्रतिक्रिया करके हाइड्रौक्साइड देती है—

$$Ra + 2H_2O = Ra(OH)_2 + H_2$$

यह धातु हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में भी शीघ्र घुलती है।

यौगिक—रेडियम के मुख्य यौगिक क्लोराइड $RaCl_2$; ब्रोमाइड, $RaBr_2$; आयोडाइड, RaI_2; नाइट्रेट, $Ra(NO_3)_2$; कार्बोनेट, $RaCO_3$ और सलफेट, $RaSO_4$ हैं। ये बेरियम के यौगिकों से मिलते-जुलते हैं। रेडियम क्लोराइड के रवे $RaCl_2 \cdot 2H_2O$ तो बेरियम क्लोराइड के मणिभों, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, के समरूपी हैं। शुद्ध रूप में ये नीरंग होते हैं, पर बेरियम लवण से मिले रहने पर इनका रंग पीला या गुलाबी भी हो सकता है।

रेडियम ब्रोमाइड, $RaBr_2 \cdot 2H_2O$, हवा में रख छोड़ने पर विभाजित हो जाता है और हाइड्रौक्साइड, $Ra(OH)_2$, देता है।

$$RaBr_2 . 2H_2O = Ra(OH)_2 + 2HBr$$

रेडियम के विलेय लवण अमोनियम कार्बोनेट के योग से रेडियम कार्बोनेट का अवक्षेप देते हैं—

$$RaBr_2 + (NH_4)_2CO_3 = RaCO_3 + 2NH_4Br$$

रेडियम सलफेट, $RaSO_4$, बेरियम सलफेट से भी कम विलेय है, पर मिश्रित विलयनों में से दोनों का अवक्षेप एक साथ ही आता है।

रेडियम कार्बोनेट और नाइट्रिक ऐसिड के योग से रेडियम नाइट्रेट बनता है।

$$RaCO_3 + 2HNO_3 = Ra(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

रेडियम परमाणु का विभाजन—रेडियमधर्मा तत्त्व, जैसे रेडियम, यूरेनियम, थोरियम आदि सदा विभाजित होते रहते हैं। इनसे तीन प्रकार की किरणें निकला करती हैं—(१) ऐलफा किरण, (२) बीटा किरण, और गामा किरण। ऐलफा किरणें द्व्याविष्ट हीलियम परमाणु $He^4{}_2$, हैं, और बीटा किरणें एलेक्ट्रोन हैं, तथा गामा किरण अत्यन्त प्रवेशशील रश्मियाँ हैं। रेडियम परमाणु के केन्द्र का विभाजन निम्न प्रकार होता रहता है—

तत्त्व	परमाणु संख्या	परमाणु भार	अर्धजीवन काल
Ra	८८	२२६	१६९० वर्ष
↓ ऐ०			
Rn	८६	२२२	३·८३ दिन
↓ ऐ०			
RaA	८४	२१८	३ मिनट
↓ ऐ०			
RaB	८२	२१४	२६·८ मिनट
↓ बी०,गा०			
RaC	८३	२१४	१९·५ मिनट
↓ ऐ०,बी०,गा०			
RaC″	८१	२१०	१·४ मिनट
↓ बी०			
RaC′	८४	२१४	३×१०^{-६} सैकंड
↓ ऐ०			
RaD	८२	२१०	१६·५ वर्ष
↓ बी०			
RaE	८३	२१०	५ दिन
↓ बी०			
RaF	८४	२१०	१४० दिन
↓ ऐ०			
RaG	८२	२०६·०१६	स्थायी
(सीसा-स्थायी)			

प्रश्न

१. मेगनीशियम किन बातों में एक ओर तो कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम के समान है, और दूसरी ओर यशद, कैडमियम और पारे के ? विवेचनापूर्वक लिखो। (लण्डन, बी० एस-सी०)

२. प्रकृति में कैलसियम के कौन से लवण पाये जाते हैं? कैलसियम धातु कैसे तैयार की जाती है? ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण), प्लास्टर ऑव् पेरिस, कैलसियम सायनेमाइड और सीमेंट कैसे तैयार करते हैं, और व्यापार में इनके क्या उपयोग हैं? (बम्बई, बी० ए०)

३. बेरियम सलफेट से बेरियम क्लोराइड, बेरियम परौक्साइड, और बेरियम फॉसफेट कैसे बनाओगे?

४. क्षारीय पार्थिव तत्वों और रेडियम के यौगिकों के भौतिक और रासायनिक गुणों की तुलना करो। इन चारों को एक ही समूह में क्यों रक्खा जाता है? (पंजाब, १९३२)

५. द्वितीय समूह के क और ख-उपसमूहों के तत्वों की तुलना करो, और आवर्त्त संविभाग में उनका क्या स्थान है, इसकी विवेचना करो। (प्रयाग, १९४२)

६. डोलोमाइट से मेगनीशिया कैसे तैयार करोगे? मेगनीशियम और बेरीलियम के गुणों की तुलना करो।

७. बेरीलियम धातु के मुख्य लवणों का उल्लेख करो।

८. निम्न पर सूक्ष्म टिप्पणियाँ लिखो—लिथोपोन, प्लास्टर आव् पेरिस, बुझा चूना, कैलसियम कार्बाइड, सायनेमाइड, कैलसियम सुपरफॉसफेट।

९. रेडियम को पिच ब्लैंड में से कैसे पृथक् किया गया? रेडियम और बेरियम के यौगिकों की तुलना करो।

अध्याय १२

द्वितीय समूह के तत्त्व (२)

यशद, कैडमियम और पारा

जैसा कि पहले अध्याय में कहा जा चुका है, द्वितीय समूह में मेगनीशियम के बाद से दो शाखायें आरम्भ होती हैं। पहली शाखा में कैलसियम, स्ट्रौंशियम और बेरियम हैं, और दूसरी शाखा में यशद (जस्ता), कैडमियम और पारा। इस दूसरी शाखा को उपसमूह-ख कहते हैं। यह उपसमूह उसी प्रकार का है, जिस प्रकार का प्रथम समूह में ताँबे, चाँदी और सोने का था।

आवर्त्त संविभाग में ताँबे के बाद यशद का, चाँदी के बाद कैडमियम का और सोने के बाद पारे का क्रम है। अतः स्वभावतः जिस प्रकार के गुणों का परिवर्तन ताँबे से लेकर सोने तक प्रथम समूह में होता है, उसी प्रकार यशद से लेकर पारे तक भी। तीसरे समूह में इसी प्रकार के तत्त्व गैलियम और इंडियम हैं, पर उनका विस्तृत उल्लेख यहाँ नहीं किया जा सकता।

धातुओं के भौतिक गुण—जस्ता, कैडमियम और पारे के भौतिक गुण नीचे दिये जाते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणुभार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
३०	यशद	Zn	६५·३७	७·१	४१८°	९१८°	०·०९३
४८	कैडमियम	Cd	११२·४१	८·६४	३२१°	७७८°	०·०५५
८०	पारा	Hg	२००·०६	१३·४४	−३८·८°	३५६·७°	—

इस सारणी से यह स्पष्ट है कि जैसे-जैसे परमाणुभार बढ़ता जाता है तत्त्वों का घनत्व भी बढ़ता जाता है, पर द्रवणांक और क्वथनांक क्रमशः कम होते जाते हैं। आपेक्षिक ताप भी घटता जाता है।

परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—भिन्न-भिन्न कक्षों में ऋणाणु इन तत्त्वों के परमाणुओं में किन स्थिति में हैं, यह नीचे दिया जाता है—

यशद—Zn (३०)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2

कैडमियम—Cd (४८)—१ s^2. २ s^2 २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^{10}. ५ s^2

पारा—Hg (८०)—१ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^{10}. ४ f^{14}. ५ s^2. ५ p^6. ५ d^{10}. ६ s^2

इस उपक्रम से यह स्पष्ट है कि बाह्यतम कक्ष पर तो s^2 स्थिति है, पर इस कक्ष से ठीक पहले के कक्ष पर $s^2\ p^6\ d^{10}$ की स्थिति है। बाह्यतम कक्ष की स्थिति s^2 यह बताती है कि इन तत्त्वों की संयोज्यता २ है। वस्तुतः जस्ता, कैडमियम और पारा (-इक) द्वि-संयोज्य ही हैं। पारे के कुछ यौगिकों में संयोज्यता १ भी है। उस समय इसका उपक्रम इस प्रकार का माना जाता है—

$$१s^2.\ २s^2.\ २p^6.\ ३s^2.\ ३p^6.\ ३d^{10}.\ ४s^2,\ ४p^6.\ ४d^{10}.\ ४f^{14}.\ ५s^2.\ ५p^6.\ ५d^{10}.\ ५f.\ ६s$$

इस उपक्रम के आधार पर ही हम यह अच्छी तरह समझ सकते हैं कि इस उपसमूह के तत्त्व कैलसियम, स्ट्रौंशियम, और बेरियम से कुछ बातों में समान होते हुए भी अन्य बातों में भिन्न क्यों हैं।

कैलसियम और यशद समूह—दोनों समूहों की तुलना निम्न प्रकार की जा सकती है—

कैलसियम समूह Ca, Sr, Ba	यशद समूह Zn, Cd, Hg
समानतायें—	
१. संयोज्यता दो है।	संयोज्यता मरक्यूरस को छोड़ कर शेष यौगिकों में दो है।
२. कार्बोनेट अविलेय हैं।	कार्बोनेट अविलेय हैं।
३. कैलसियम क्लोराइड जलग्राही है।	ज़िंक क्लोराइड जलग्राही है।
४. फॉसफेट अविलेय हैं।	फॉसफेट अविलेय हैं।
५. परौक्साइड देते हैं।	परौक्साइड देते हैं, पर कम स्थायी।
भिन्नतायें	
१. अधिक प्रबल विद्युत् धनात्मक हैं।	विद्युत् धनात्मकता कम है।
२. अधिक क्रियाशील हैं, पानी और वायु के प्रति।	पानी और वायु के प्रति स्नेह कम है।
३. सलफेट अधिकतर अविलेय है।	सलफेट विलेय है।
४. सलफाइड अम्लों या क्षारों में विलेय हैं।	यशद सलफाइड अमोनिया में अविलेय और शेष दो के अम्लों में अविलेय हैं।
५. संकीर्ण यौगिक नहीं बनाते।	संकीर्ण यौगिक बहुत बनाते हैं।
६. हलकी और मृदु धातुयें हैं।	भारी और कठोर धातुयें हैं।
धातुयें कठिनता से प्राप्त होती हैं। बेरियम और रेडियम तो बहुत कठिनता से।	धातुयें आसानी से बनायी जा सकती हैं, और स्थायी हैं।

यशद (जस्ता) और कैडमियम—ये दोनों तत्त्व एक ही उपसमूह के हैं, और दोनों में बड़ी समानता है। जिंक ब्लेंड, ZnS, में दोनों ही तत्त्वों के सलफाइड पाये जाते हैं, यद्यपि अधिकांश इसमें यशद का ही होता है। ये दोनों धातुयें वाष्पशील हैं, और इसी लिये जब जारित खनिज को कोयले के साथ अपचित करते हैं, तो इन दोनों में से कैडमियम पहले उड़ता है क्योंकि यह यशद से अधिक वाष्पशील है, और फिर यशद।

ये दोनों धातुयें कई रूपों में पायी जाती हैं। मामूली यशद भंजनशील और मणिभीय है, पर यह १००°-१५०° के बीच में नरम पड़ जाता है, और तब यह पीट कर पत्र बनाया जा सकता है। कैडमियम साधारणतया नरम है, पर ८०° के निकट भंजनशील हो जाता है। कैडमियम के इन दो रूपों का संक्रमण-तापक्रम (transition temperature) ६४·६° है।

यशद और कैडमियम दोनों हवा में जलकर ऑक्साइड देते हैं। नम हवा में धीरे-धीरे ऑक्साइड बनाते हैं। पर गरम करने पर भी पानी का विभाजन नहीं करते (इस बात में मेगनीशियम से भिन्न हैं)। सभी हलके अम्लों से प्रतिक्रिया करते हैं; और नाइट्रिक ऐसिड को छोड़ कर सभी ऐसिडों से हाइड्रोजन देते हैं। जस्ता तो क्षारों से प्रतिक्रिया करके ज़िंकेट (zincate) देता है, पर कैडमियम क्षारों के साथ इस प्रकार का कोई यौगिक नहीं देता। इससे स्पष्ट है कि यशद की अपेक्षा कैडमियम अधिक भस्मजनक है।

कैडमियम और यशद दोनों के हाइड्रौक्साइड अमोनिया में विलेय हैं, और घुलने पर निम्न संकीर्ण यौगिक बनते हैं—

$$Zn(NH_3)_4(OH)_2 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{++} + 2OH^-$$

$$Cd(NH_3)_4(OH)_2 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{++} + 2OH^-$$

यशद सलफाइड और कैडमियम सलफाइड दोनों का उपयोग प्रयोग-रसायन में किया जाता है। कैडमियम सलफाइड क्षार और अम्लों के हलके विलयन में तो अविलेय है, पर तीव्र सान्द्र अम्लों में घुल जाता है। यशद सलफाइड हलके अथवा सान्द्र सभी अम्लों में विलेय पर अमोनिया क्षार में अविलेय है।

यशद और कैडमियम दोनों ही परौक्साइड, ZnO_2, CdO_2, बनाते हैं। ये परौक्साइड हाइड्रौक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से बनते हैं। पर यह स्मरण रखना चाहिये कि ये परौक्साइड कैलसियम समूह के परौक्साइडों से कम स्थायी हैं।

यशद (ज़िंक) हैलाइड और कैडमियम हैलाइड में भी समानता है, दोनों एक ही प्रकार बनाये जा सकते हैं—धातु और हैलोजन के योग से, या ऐसिडों और ऑक्साइड अथवा कार्बोनेटों की प्रतिक्रिया से। ये हैलाइड सापेक्षतः कम तापक्रमों पर ही गल जाते हैं, और बिना विभाजन की आशंका के उबाले भी जा सकते हैं। दोनों क्लोराइड क्षार तत्त्वों के क्लोराइडों के साथ द्विगुण लवण भी बनाते हैं—$ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, और $CdCl_2 \cdot 2NH_4Cl$· ये दोनों क्लोराइड अमोनिया से युक्त हो जाते हैं—$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ और $CdCl_2 . 2NH_3$· हाइड्रौक्सिलेमिन के योग से निम्न द्विगुण यौगिक बनते हैं—$ZnCl_2 . 2NH_2OH$ और $CdCl_2 \cdot 2NH_2OH$।

यशद (ज़िंक) सलफेट और कैडमियम सलफेट के हाइड्रेटों में थोड़ासा अन्तर है। साधारणतया यशद सलफेट के मणिभ $ZnSO_4 . 7H_2O$ हैं, पर कैडमियम सलफेट के रवे $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ अथवा $CdSO_4 . 7H_2O$ हैं। पर नीचे के तापक्रमों पर $CdSO_4 \cdot 7H_2O$ हाइड्रेट भी पाया गया है। दोनों सलफेट इस प्रकार के द्विगुण लवण भी बनाते हैं—

$$रा\ SO_4 \cdot र_2\ SO_4 \cdot 6H_2O$$

इनमें रा = Zn, या Cd, और र = K, NH_4, Pb, Cs, Tl आदि।

यशद और कैडमियम के द्विगुण सलफेट सम-रूपी (isomorphous) हैं। दोनों के सलफेट अमोनिया के साथ $ZnSO_4 \cdot 5NH_3$ और $CdSO_4 . 5NH_3$ यौगिक देते हैं।

ताँबे और यशद की तुलना—यह कहा जा चुका है कि ताँबे के बाद ही आवर्त्त संविभाग में यशद (जस्ता) है। दोनों की तुलना निम्न प्रकार है—

ताँबा	यशद
१. उपयोगी धातु है।	उपयोगी धातु है।
२. मिश्रधातु बनती है।	परस्पर मिश्रधातु बनाते हैं।
३. ताँबा अधिक घनवर्धनीय है।	भंजनशील है, पर १००°-१५०° पर घनवर्धनीय है।
४. कम विद्युत् धनात्मक है।	अधिक विद्युत् धनात्मक है।
५. इक यौगिक अधिक स्थायी है। –अस यौगिक भी देता है।	–अस यौगिक नहीं होते।
६. सलफाइड अम्ल में नहीं घुलता।	सलफाइड अम्ल में विलेय है।
७. सलफेट $CuSO_4 \cdot 5H_2O$।	सलफेट $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$। फेरस सलफेटके समान है।
८. अमोनिया के साथ संकीर्ण यौगिक।	अमोनिया के साथ संकीर्ण यौगिक।
९. द्विगुण लवण नहीं देता (क्षारीय सलफेटों के साथ)।	द्विगुण लवण देता है।
१०. क्षारों के साथ विलेय हाइड्रस ऑक्साइड।	क्षारों के आधिक्य से ज़िंकेट देता है।

ताम्र समूह और यशद समूह—यशद (ज़िंक) समूह की स्थिति ताम्र समूह और गैलियम समूह के बीच की है—

पहला समूह		दूसरा समूह		तीसरा समूह	
Cu	२९	Zn	३०	Ga	३१
Ag	४७	Cd	४८	In	४९
Au	७९	Hg	८०	Tl	८१

ताम्रसमूह के तत्वों की संयोज्यतायें कई हैं। क्यूप्रस-क्यूप्रिक में १ और २ और औरस और औरिक में १ और ३, चाँदी की १ है। पर यशद समूह के तत्वों की संयोज्यतायें विशेष रूप से दो हैं—कैडमस यौगिक जैसे $Cd_2(OH)_2$ कम पाये जाते हैं। मरक्यूरस यौगिक अवश्य स्थायी हैं जिनमें पारे की संयोज्यता १ है।

पहले समूह के ये तत्त्व राजसी धातु हैं, पर यशद समूह के तत्त्व साधारण श्रेणी के धातु हैं, यद्यपि पारे में जस्ता और कैडमियम की अपेक्षा अधिक स्थायित्व है। वस्तुतः जो संबंध सोने और ताँबे का है वही पारे और जस्ते का।

ताँबे और जस्ते दोनों समूह के तत्त्व संकीर्ण यौगिक बनाते हैं। दोनों समूह के अन्य यौगिकों में भी समानतायें हैं।

जस्ता, यशद् या ज़िंक Zn

[Zinc]

यशद हमारे देश की एक चिरपरिचित धातु है। पीतल बनाने में इसका उपयोग बहुत पुराने समय से चला आ रहा है। इसका देशी नाम जस्ता भी है। जस्ते का इतना अधिक प्रचार होते हुये भी हमारे देश में इसकी खानें बहुत ही कम हैं। अधिकतर जस्ते के अयस्क (ore) बर्मा से आते हैं। बर्मा में जस्ता, चाँदी और सीसे की मिश्रित खानें हैं। "ज़िंक कन्सेण्ट्रेट" अर्थात् ऐसा खनिज जिसमें जस्ते की सान्द्रता बढ़ा दी गयी हो सन् १९३२ में ४४४८४ टन बर्मा से मिलीं।

यशद् के मुख्य अयस्क ये हैं—(१) ज़िंक ब्लेण्ड (Zinc blende), ZnS, यह सलफाइड है। (२) कैलेमाइन (Calamine), $ZnCO_3$, यह कार्बोनेट है। (३) फ्रैंक्लिनाइट (Franklinite), यह लोहे, जस्ते और मैंगेनीज़ का मिश्रित ऑक्साइड है। (४) ज़िंकाइट (Zincite), ZnO, यह ऑक्साइड है।

यदि ज़िंक ब्लेंड अयस्क का उपयोग करना हो तो पहले इसका जारण करते हैं, और फिर बन्द मूषा में कोयले के साथ गरम करते हैं।

$$ZnO + C = Zn + CO$$

धातुकर्म—आजकल यशद् के अयस्क से धातु प्राप्त करने की दो विधियाँ हैं। एक तो बेलजियन विधि और दूसरी सिलीसियन विधि। धातु प्राप्त करने की विधियों के निम्न अंग मुख्य हैं—

(क) सबसे पहले अयस्क का मूलशोधन करते हैं। ऐसा करने से शिलाओं के अनावश्यक टुकड़े अलग हो जाते हैं।

(ख) अयस्क को फिर पीसते हैं। पुनः उत्प्लावन विधि (flotation process) द्वारा (विशेषतया यदि अयस्क ज़िंक ब्लेण्ड हो) इसका सान्द्रीकरण करते हैं।

(ग) इसके बाद अयस्क का जारण करते हैं—सलफाइड से पहले सलफेट बनता है—

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

यह सलफेट तप्त होने पर यशद ऑक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$2ZnSO_4 = 2ZnO + 2SO_2 + O_2$$

यशद का ऑक्साइड बनना आवश्यक है क्योंकि यशद सलफाइड का अपचयन नहीं किया जा सकता।

यदि कलेमाइन अयस्क लिया है तो जारण न करके निस्तापन करते हैं। ऐसा करने से कार्बोनेट का ऑक्साइड बन जाता है—

$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$$

(घ) यशद के ऑक्साइड में फिर कार्बन मिलाते हैं (एन्थ्रेसाइट या कोक-रज इत्यादि), और फिर भभकों में गरम करते हैं।

$$ZnO + C = ZnO + CO$$

यदि अयस्क में कैडमियम मिला हो, तो यह भी धातु में साथ-साथ परिणत हो जाता है।

(ङ) गरम करके तपाने पर पहले तो उड़ कर कैडमियम धातु आती है, और बाद को जस्ता। ठंढा करके यह धातु जमा कर ली जाती है।

बेलजियन विधि—इस विधि में अग्निजित् दुर्द्राव्य मिट्टी के बने गोल या अंडेनुमा भभके काम में आते हैं जो एक सिरे पर बन्द और दूसरे पर खुले रहते हैं (चित्र ···)। गरम करने के लिये या तो कोयले की या गैस की भट्टियाँ काम आती हैं। प्रत्येक भभके में ४० पौंड मिश्रण भरा जाता है (२ भाग अयस्क और १ भाग कोयला)। तापक्रम बढ़ाते हैं। जो कार्बन एकौक्साइड

चित्र ६९—बेलजियन भट्टी

अपचयन द्वारा उत्पन्न होता है, जलने पर नीली ज्वाला देता है, जिसे देख कर पता लगता रहता है कि अयस्क की क्या स्थिति है। थोड़ी देर बाद जब भूरी वाष्पें निकलने लगें तो समझना चाहिये कि कैडमियम (जो अयस्क में बहुधा जस्ते के साथ मिला रहता है) उड़ कर आ रहा है। थोड़ी देर बाद जस्ता भी उड़ कर आने लगता है, इसे लोहे के विद्रावकों (condenser) में ठंढा कर लेते हैं। भभके की सूँड की दीवारों पर जो जस्ता जम जाता है, उसे खरौंच लेते हैं। भट्टे में फिर और अयस्क और कोयले का मिश्रण डाल देते हैं। इस प्रकार बिना ठंढा किये ही भट्टे लगातार बहुत समय तक चल सकते हैं।

सिलीसियन विधि—इस विधि में क्षेपण भट्टी का प्रयोग किया जाता

चित्र ७०—सिलीसियन भट्टी

है। इस भट्टी के फर्श पर D आकार के अनेक भभके एक कतार में धरे होते हैं। इनमें कोयला और जारित अयस्क का मिश्रण भरा होता है, इस भट्टे में भी अपचयन उसी भाँति होता है जैसे बेलजियन विधि में। मिट्टी के नलों में होकर धातुओं की वाष्पें बाहर आती हैं, और विशेष बने हुये विद्रावकों में उन्हें ठंढा कर लिया जाता है।

विद्युत् विच्छेदन द्वारा—जिन स्थलों पर बिजली सस्ती पड़ती है, वहाँ जस्ता विद्युत् विच्छेदन द्वारा तैयार किया जा सकता है। सलफाइड अयस्क का सावधानी पूर्वक जारण करते हैं, जिससे यह यशद सलफेट बन जाय।

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

इसे फिर पानी के साथ खलभलाते हैं, जिससे सलफेट पानी में घुल जाय। इस विलयन में से लोहे, कैडमियम, सीसा और ताँबे की अशुद्धियाँ उसी प्रकार अलग कर देते हैं, जैसे कि प्रयोग-रसायन के गुणात्मक परीक्षण में। अब इस यशद सलफेट का विद्युत् विच्छेदन किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त जस्ता अन्य विधियों द्वारा प्राप्त धातु की अपेक्षा अधिक शुद्ध होता है।

धातु के गुण— यह नीलक श्वेत धातु है, जो हवा में पड़ी रहने पर धूसर वर्ण की हो जाती है। अपनी ढली अवस्था में यह अत्यन्त रवेदार प्रतीत होती है, और भुरभुरी भंजनशील है। यह १००°-१५०° के बीच में नरम पड़ जाती है, और फिर ३००° के ऊपर ऐसी भुरभुरी हो जाती है, कि ठोंकने पर बिलकुल चूरा बन जाती है। १००°-१५०° के बीच में ही इसके तार खींचे जा सकते हैं। इस तापक्रम पर इसकी चादरें भी ढाली जा सकती हैं, और ये चादरें ठंडी पड़ने पर भी अपनी दृढ़ता क़ायम रखती हैं। इन चादरों से छतें पाटी जा सकती हैं।

जस्ते का द्रवणांक ४२०° और क्वथनांक ६३०° है। मामूली बर्नर के तापक्रम पर यह काफ़ी वाष्पशील है। इसका घनत्व घटता बढ़ता रहता है, यह धातु के इतिहास पर निर्भर है। आनुमानिक घनत्व ७·० है। यह गरमी और ताप की अच्छी चालक है

१०००° से ऊपर गरम किये जाने पर जस्ता हवा में जल उठता है। इस प्रकार जस्ते के ऑक्साइड का धुआँ बनता है। जस्ता का ऑक्साइड रूई की गठन का भी बनाया जा सकता है जिसे पहले पोम्फोलिक्स (दार्शनिकों की रूई) कहते थे।

जस्ता क्लोरीन से प्रतिकृत होकर यशद क्लोराइड, $ZnCl_2$, और गन्धक से प्रतिकृत होकर यशद-सलफ़ाइड, ZnS, देता है।

यदि सर्वथा शुद्ध जस्ता लिया जाय, तो गरम पानी पर इसकी प्रतिक्रिया

नहीं होती। पर बाज़ारू अशुद्ध जस्ता उबलते पानी को धीरे धीरे विभाजित करता है। ठंढे पानी का जस्ते पर कोई असर नहीं होता, जस्ता रक्त तप्त होने पर भाप का विभाजन निम्न प्रकार करता है—

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

हवा में रक्खा-रक्खा जस्ता कुछ धूसर वर्ण का हो जाता है क्योंकि इसके पृष्ठ पर ऑक्साइड की हलकी तह जम जाती है। यह तह शेष जस्ते की रक्षा करती है।

बाजारू जस्ते पर हलके अम्लों की अच्छी प्रतिक्रिया होती है, और हाइ-ड्रोजन निकलता है—

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$
$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$

पर अति शुद्ध जस्ते पर ऐसिडों का प्रभाव बहुत धीरे धीरे होता है। ऐसा कहा जाता है कि हाइड्रोजन की एक पतली तह धातु पर जमा हो जाती है, और फिर उसके संरक्षण से धातु ऐसिड की प्रतिक्रिया से बच जाती है। अशुद्ध जस्ते में जो अशुद्धियाँ होती हैं, वे बहुधा उन धातुओं की होती हैं जो जस्ते की अपेक्षा विद्युत् ऋणात्मक हैं। जैसे विद्युत् घट में ताम्र प्लेट पर हाइड्रोजन निकलता है, उसी प्रकार इन अशुद्धियों द्वारा प्रदत्त केन्द्रों पर हाइड्रोजन निकलने लगता है।

उपचायक अर्थात् ऑक्सीकारक पदार्थों की विद्यमानता में शुद्ध जस्ता भी ऐसिडों में घुल जाता है। इससे भी उस धारणा की पुष्टि होती है, क्योंकि ये उपचायक पदार्थ धातु के पृष्ठ के हाइड्रोजन-स्तर का उपचयन कर देते हैं।

नाइट्रिक ऐसिड के साथ जस्ता कई पदार्थ देता है। यशद नाइट्रेट तो बनता ही है, पर यदि ऐसिड सान्द्र हुआ तो नाइट्रोजन परौक्साइड गैस निकलती है, यदि कुछ हलका हुआ तो नाइट्रिक ऑक्साइड गैस निकलेगी। यदि नाइट्रिक ऐसिड का अधिक हलका विलयन लिया जाय तो कोई गैस नहीं निकलती, और अमोनियम नाइट्रेट बनता है—

$$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$$
$$3Zn + 8HNO_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$
$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + 3H_2O + NH_4NO_3$$

हलके गन्धक के तेजाब और जस्ते के योग से तो हाइड्रोजन बनता है, पर गरम तीव्र ऐसिड से हाइड्रोजन सलफाइड, गन्धक और गन्धक द्वि ऑक्साइड तीनों स्थिति के अनुसार बन सकते हैं।

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$
$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2O + H_2S$$
$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 4H_2O + S$$
$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

जस्ता और हलके ऐसिड के संयोग से जो नवजात हाइड्रोजन निकलता है उससे अपचयन का काम लिया जा सकता है। यह नाइट्रेट को नाइट्राइट में, क्लोरेट को क्लोराइड में और फेरिक लवण को फेरस में परिणत कर सकता है।

$$\left.\begin{array}{l} Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H \\ 2H + FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2HCl \end{array}\right\}$$

जस्ते द्वारा लोहे का गेलवेनीकरण (कलई करना)—जस्ते का विशेष उपयोग लोहे के पदार्थों पर कलई करना है। लोहे के बर्तनों पर जस्ते की यदि कलई चढ़ जाय, तो लोहा जंग खाने से बचा रहेगा। यही नहीं, यदि किसी थोड़े से स्थल पर कलई उखड़ भी जाय, तो उस स्थल के लोहे पर भी जंग नहीं लगता। बात यह है कि जस्ते और लोहे दोनों के योग से गैलवेनिक सैल बनती है। इसमें जस्ता अधिक विद्युत् धनात्मक है, अतः यही अकेला घुलेगा। इस प्रकार जब तक सब जस्ते की कलई न उखड़ जाय, लोहा जंग खाने से बचा रहेगा।

जिस बर्तन पर कलई चढ़ानी हो उस पर पहले खटाई चढ़ाते हैं। इस विधि को **पिकलिंग** (pickling) कहते हैं। यह हलके नमक के तेजाब से की जाती है। ऐसा करने से लोहे पर का जंग का परत उचड़ जाता है। अब बर्तन को अच्छी तरह धो डालते हैं। जस्ते को अलग गलाते हैं; गले हुए द्रव के ऊपर नौसादर (NH_4Cl) छोड़ देते हैं जो द्रावक (flux) का काम करता है। अब बर्तन को गले हुये जस्ते में डुबो कर निकाल लेते हैं। ऐसा होने पर लोहे पर जस्ता चढ़ जाता है। तारों पर भी जस्ते की कलई इसी प्रकार चढ़ायी जा सकती है।

परमाणुभार—डूलोन और पेटी के नियम के अनुसार, और यशद

क्लोराइड, यशद ऐथिल आदि के वाष्प घनत्व के आधार पर जस्ते का परमाणुभार ६३ के लगभग निकलता है। जस्ते की नियत मात्रा चाँदी के लवण के विलयन में से कितनी चाँदी पृथक् करती है [$Zn + 2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + Zn(NO_3)_2$] इस प्रकार इसका रासायनिक तुल्यांक निकाला जा सकता है। इन प्रयोगों से जस्ते का परमाणुभार ६५·३८ निकलता है।

यशद ऑक्साइड (ज़िंक ऑक्साइड)—पुराने रोमन समय में जिस **कैडमिया** का उपयोग होता था, वह वस्तुतः अशुद्ध यशद ऑक्साइड ही था। जिंकाइट खनिज भी ऑक्साइड है। यह सामान्य विधियों से बनाया जा सकता है अर्थात् जस्ते को ऑक्सीजन में जला कर, या यशद कार्बोनेट को गरम करके—

$$ZnCO_3 = ZnO + CO$$

यह रक्तताप पर कार्बन द्वारा अपचित होकर धातु देता है जैसा कि पहले कहा जा चुका है।

यह ऑक्साइड पानी में लगभग अविलेय है (१:२३६,०००)। पर यह क्षार और अम्ल दोनों में घुलता है—

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

क्षार के साथ विलेय ज़िंकेट, Na_2ZnO_2, देता है।

इस ऑक्साइड का उपयोग सफ़ेद पेंटों में (ज़िंक ह्वाइट) और दवाखानों में (ज़िंक ऑइंटमेंट) होता है। पोर्सिलेन के निर्माण में भी इसका प्रयोग होता है।

यशद परौक्साइड (ज़िंक परौक्साइड), ZnO_2—यशद ऑक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से यह बनता है—

$$ZnO + H_2O_2 = ZnO_2 + H_2O$$

यह पीतक-श्वेत पदार्थ है। अम्लों के योग से हाइड्रोजन परौक्साइड देता है अतः इसका उपयोग कीटाणुनाश के लिये औषधालयों में होता है—

$$ZnO_2 + 2HCl = H_2O_2 + ZnCl_2$$

यशद हाइड्रौक्साइड, $Zn(OH)_2$—यह जस्ते के विलेय लवणों और क्षारीय विलयनों के योग से बनता है।

$$ZnCl_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + 2HCl$$

यह अवक्षेप अम्लों में भी घुलता है, और कास्टिक क्षारों के आधिक्य में भी—

$$Zn\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2NaOH = Zn\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown ONa\end{matrix} + 2H_2O$$

इस प्रकार विलेय सोडियम ज़िंकेट, Na_2ZnO_2, बना।

ये ज़िंकेट पानी के प्रभाव से शीघ्र उदविच्छेदित होते हैं। इस प्रकार यदि पानी मिला कर इन्हें उबाला जाय तो यशद हाइड्रौक्साइड का सफेद अवक्षेप आ जायगा—

$$Na_2ZnO_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2NaOH$$

यशद हाइड्रौक्साइड और अमोनिया के योग से अमोनियम ज़िंकेट नहीं बनता, बल्कि यशद और अमोनियम का संकीर्ण आयन, $Zn(NH_3)_4^{++}$ बनता है। यह आयन क्यूप्रामोनियम आयन, $Cu(NH_3)_4^{++}$, से समान है।

यशद आयन के सामान्य गुण—जस्ते के लवणों के विलयन निम्न प्रकार आयन देते हैं—

$$ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2Cl^-$$

इन विलयनों में द्विसंयोज्य ज़िंक आयन (यशद आयन) होती है। इन लवणों के शिथिल विलयनों में यदि बिजली प्रवाहित की जाय तो विद्युत् विच्छेदन से जस्ता मिलेगा।

$$Cl_2 \leftarrow 2Cl^- \leftarrow ZnCl_2 \rightarrow Zn^{++} \rightarrow Zn$$

यशद लवणों के विलयन में क्षारों के विलयन छोड़ने पर यशद हाइड्रौक्साइड का सफ़ेद अवक्षेप आवेगा—

$$Zn^{++} + 2OH^- = Zn(OH)_2 \downarrow$$

यह अवक्षेप क्षारों के आधिक्य पर घुल कर ज़िंकेट बनता है—

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons H_2ZnO_2 \rightleftharpoons 2H^+ + ZnO_2^{--}$$

$$2H^+ + ZnO_2^{--} + 2Na^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + Na_2ZnO_2$$
$$\rightleftharpoons 2H_2O + 2Na^+ + ZnO_2^{--}$$

यशद लवणों के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यशद सलफाइड का श्वेत अवक्षेप आता है। यह अवक्षेप अम्लों में विलेय पर क्षारीय विलयनों में (जैसे अमोनिया-विलयन में) अविलेय है—

$$Zn^{++} + S^{--} = ZnS \downarrow$$

सोडियम कार्बोनेट के विलयन के साथ भास्मिक यशद कार्बोनेट का अवक्षेप आता है—

$$2Zn^{++} + 2CO_3^{--} = ZnO.ZnCO_3 \downarrow + CO_2$$

यशद सिलकेट, Zn_2SiO_4–यह विल्लेमाइट (willemite) अयस्क में पाया जाता है। यह पदार्थ इसलिये महत्व का है कि यह रेडियम धर्मी रश्मियों और रौंजन रश्मियों के संसर्ग से प्रबल प्रतिदीप्ति (fluorescence) देता है। अतः यह प्रतिदीपक परदों के बनाने में काम आता है।

यशद नाइट्रेट, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$—यह जस्ता और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनाया जा सकता है, अथवा यशद ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड से। यह बहुत विलेय है। इसमें पानी के ६ अणु होते हैं (कैलसियम और स्ट्रौंशियम नाइट्रेटों में ४)।

यशद सलफाइड, ZnS—यह प्रकृति में ज़िंक ब्लेंड के रूप में पाया जाता है। यह हाइड्रोजन सलफाइड और यशद लवणों के क्षारीय विलयन से (अथवा ज़िंकेटों से) बनाया जा सकता है—

$$Na_2ZnO_2 + 2H_2S = Na_2S + ZnS \downarrow + 2H_2O$$

इसका उपयोग सफ़ेद वर्णकों (paints) में किया जाता है।

विस्फुरक ज़िंक सलफाइड—शुद्ध यशद सलफाइड विस्फुरक नहीं है, पर इसमें यदि ताँबे, चाँदी, बिसमथ, मैंगनीज़ आदि के लवणों के सूक्ष्म कण मिले हों तो यह प्रबल विस्फुरण प्रगट करता है। २० ग्राम शुद्ध ज़िंक अमोनियम सलफेट ४०० c.c. पानी में घोलो। विलयन में ५ ग्राम सोडियम क्लोराइड और ०·२–०·५ ग्राम मैंगनीज़ क्लोराइड भी छोड़ दो। अब हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करो। ज़िंक सलफाइड का जो अवक्षेप आवे उसे छान डालो, और बिना धोये सुखा लो। सूखे हुये पदार्थ को हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह में गरम करो। इस विधि से प्रबल विस्फुरण देने वाला ज़िंक सलफाइड बन जायगा। यह साधारण प्रकाश ही नहीं बल्कि रौंजन रश्मियों

और रेडियम की ऐलफा रश्मियों से भी विस्फुरण देता है। यह ०·००००००१ प्रतिशत रेडियम लवण से मिश्रित होने पर बराबर चमकता रहता है, और रात में चमकने वाली घड़ियों पर लगाया जाता है।

यशद हाइड्रोसलफाइट, ZnS_2O_4—सलफ्यूरस ऐसिड के विलयन पर जस्ते की प्रतिक्रिया से बनाया जाता है—

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

यह हाइड्रोसलफाइट प्रबल अवकारक है, और रंगों के उड़ाने में काम आता है।

यशद सलफेट, सफेद तूतिया या सफेद कसीस, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$—जैसे तूतिया, और हराकसीस होता है, उसी प्रकार इसे भी समझना चाहिये। यह हलके गन्धक के तेजाब और जस्ते से बनाया जाता है।

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

इसके कई हाइड्रेट होते हैं, जिनमें सत हाइड्रेट अधिक प्रसिद्ध है। यह पानी में अच्छी तरह विलेय है, १०° पर १०० ग्राम पानी में १३८ ग्राम। यह वमनकारक के रूप में दवाओं में और "ज़िंक लोशन" नाम से त्वचा के रोगों में काम आता है। यशद सलफेट अन्य लवणों के साथ द्विगुण लवण भी बनाता है। जैसे यशद सलफेट और अमोनियम सलफेट साथ-साथ मणिभीकरण करने पर यशद अमोनियम सलफेट, $ZnSO_4,(NH_4)_2SO_4,6H_2O$ (जैसे फेरस अमोनियम सलफेट)।

यशद क्लोराइड (ज़िंक क्लोराइड), $ZnCl_2$—यह जस्ता और नमक के तेजाब के योग से बनता है—

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$

यह इतना अधिक विलेय है कि आसानी से मणिभ नहीं देता। मणिभ प्राप्त करने हों तो मणिभ को तब तक सुखाओ जब तक तापक्रम २३०°–२८०° न हो जाय। इस तापक्रम तक गरम करके यदि द्रव को वायु-रुद्ध (air tight) पीपों में भरा जाय तो ठंढा होकर यह ठोस हो जायगा।

इस प्रकार प्राप्त यशद क्लोराइड वस्तुतः ऑक्सिक्लोराइड, $ZnO.ZnCl_2$, है। यदि शुद्ध निर्जल यशद क्लोराइड बनाना हो तो यशद अमोनियम क्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस के प्रवाह में गरम करना चाहिये।

यशद क्लोराइड श्वेत जलग्राही पदार्थ है। १०० ग्राम पानी में, १०° पर ३३० ग्राम घुलता है, और ऊँचे तापक्रम पर तो चाहे जितना घोल डालो, कोई सीमा ही नहीं। यह विषैला है। ओषधियों में भी इसका उपयोग होता है। गलाया हुआ (fused) यशद क्लोराइड कार्बनिक संश्लेषणों में काम आता है क्योंकि पानी का यह अच्छा शोषक है।

इसके सान्द्र विलयन सेल्यूलोज़ को घोल लेते हैं, अतः ये विलयन छन्ना कागज़ में नहीं छाने जा सकते।

यशद सायनाइड, $Zn(CN)_2$—यह यशद ऐसीटेट और हाइड्रोसायनिक ऐसिड के योग से बनाया जाता है।

$$Zn(CH_3COO)_2 + 2HCN = Zn(CN)_2 + 2CH_3COOH$$

इसका ओषधियों में उपयोग है।

यशद लवणों के विलयन में पोटैसियम सायनाइड का विलयन छोड़ने पर निम्न संकीर्ण यौगिक बनता है—

$$4KCN + ZnSO_4 = K_2Zn(CN)_4 + K_2SO_4$$

यह विलेय है, और विलयनों में इसका विच्छेदन इस प्रकार होता है—

$$K_2Zn(CN)_4 \rightleftharpoons 2K^+ + Zn(CN)_4^{--}$$

यशद एथिल या ज़िंक एथिल, $Zn(C_2H_5)_2$—यह जस्ता और एथिल आयोडाइड को गरम करके और फिर स्रावण से बनाया जाता है—

$$2Zn + 2C_2H_5I = Zn(C_2H_5)_2 + ZnI_2$$

अमोनिया और यशद एथिल के संसर्ग से ज़िंकेमाइड, $Zn(NH_2)_2$ बनता है—

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2NH_3 = Zn(NH_2)_2 + 2C_2H_6$$

इसे रक्ततप्त करने पर यशद नाइट्राइड, Zn_3N_2, बनता है—

$$3Zn(NH_2)_2 = Zn_3N_2 + 4NH_3$$

यह धूसर वर्ण का पदार्थ है, जो पानी के साथ उग्र प्रतिक्रिया देता है—

$$Zn_3N_2 + 3H_2O = 3ZnO + 2NH_3$$

यशद के संकीर्ण अमोनियम यौगिक—ताँबे के समान यशद के भी संकीर्ण-अमोनियम यौगिक होते हैं, जैसे $Zn(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$, $Zn(NH_3)_4SO_4, H_2O$, अथवा $Zn(NH_3)_5SO_4$ इत्यादि। इन्हें ज़िंकामोनियम या यशदामोनियम यौगिक कहते हैं।

कैडमियम, Cd

[Cadmium]

सन् १८१७ में स्ट्रोमेयर (Stromeyer) ने यह देखा कि यशद कार्बोनेट (या ऑक्साइड) का एक पत्थर पीले रंग का है, यद्यपि इसमें लोहा बिलकुल नहीं है। ज़िंक (यशद) का एक पुराना नाम कैडमिया था। इस नाम पर ही, स्ट्रोमेयर ने इस पत्थर के नये तत्त्व का नाम कैडमियम रक्खा। सन् १८१८ में यशद ऑक्साइड का एक पत्थर इसलिये ओषधि-निरीक्षक विभाग ने ज़ब्त करा दिया कि उसके अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर पीला अवक्षेप मिला। लोगों की धारणा यह हुई कि यह अवक्षेप आर्सेनिक के कारण है जिसका सलफाइड पीला होता है। हरमैन (K. S. L. Hermann) ने यह दिखाया कि यह सलफाइड आर्सेनिक का नहीं, बल्कि एक नये तत्त्व का है जिसका नाम स्ट्रोमेयर ने कैडमियम दिया। स्ट्रोमेयर ने कैडमियम धातु भी तैयार की।

लगभग जस्ते के सभी अयस्कों या खनिजों में थोड़ा बहुत कैडमियम होता है। ग्रीनोकाइट (Greenockite) खनिज में कैडमियम सलफाइड, CdS, पाया जाता है। ज़िंक ब्लेंड में २-३ प्रतिशत और केलेमाइन में ३ प्रतिशत तक होता है।

जब जस्ते के अयस्कों से जस्ते का स्रवण किया जाता है, तो भाप में पहले कैडमियम आता है क्योंकि जस्ते की अपेक्षा कैडमियम अधिक वाष्पशील है। इसका क्वथनांक जस्ते के क्वथनांक से लगभग १४०° कम है। अतः ग्राहकों में जो जस्ते की धूल (यशद-रज) इकट्ठा होती है उसमें कैडमियम की सान्द्रता अधिक होती है। यह रज भूरे रंग की होती है क्योंकि इसमें CdO होता है। स्रावण के समय भापों का भूरापन देख कर भी पता चल जाता है कि अभी कैडमियम उड़ कर आ रहा है या नहीं।

इस रज (dust) को कोयले के साथ मिलाते हैं, और भभकों में गरम करते हैं। भभकों में लोहे की चादरों के लम्बे चोंगे लगे होते हैं। इनमें जो रज इकट्ठा होती है उसमें २० प्रतिशत तक कैडमियम होता है, जब कि मूल ऑक्साइड अयस्क में १-६ प्रतिशत ही। इस प्रकार प्राप्त रज को फिर लोहे या मिट्टी के छोटे भभकों में स्रावण करते हैं। इस प्रकार कई बार स्रवण करने पर शुद्ध कैडमियम प्राप्त हो जाता है।

धातु के गुण—कैडमियम श्वेत धातु है। यह काफी कठोर होती है। मामूली तापक्रम पर यह भंजनशील नहीं है। इसका द्रवणांक ३२१·७° है और क्वथनांक ७७८°।

कैडमियम हवा में आसानी से जलता है, और ऑक्साइड का भूरा धुआँ उठता है। यह अनेक प्रतिक्रियाओं में जस्ते के समान है, पर उसकी अपेक्षा कुछ कम क्रियाशील। यह अम्लों में घुल कर लवण बनाता है और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Cd + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2 \uparrow$$
$$Cd + 2HCl = CdCl_2 + H_2 \uparrow$$

यह कास्टिक सोडा में नहीं घुलता (जस्ते से इस प्रकार भिन्न है)।

कैडमियम अनेक प्रकार की मिश्रधातु बनाता है। थोड़े से कैडमियम से मिश्रित ताँबे का बिजली के कामों में बहुत उपयोग होता है। कैडमियम और पारे का संरस वेस्टन (Weston) की प्रामाणिक सेल में काम आता है। यह संरस दाँत की भराई में भी उपयोगी है।

कैडमियम दूसरे तत्त्वों के साथ गलनशील मिश्रधातु (alloy) देता है। वुड (Wood) की गलनशील धातु में, जिसका द्रवणांक ७१° है, ४ भाग बिस्मथ, २ भाग सीसा, १ भाग वंग और १ भाग कैडमियम है।

कैडमियम ८०° पर भुरभुरा और भंजनशील हो जाता है। ऐसा कहा जाता है कि यह दो रूपों में पाया जाता है और संक्रमण तापक्रम (transition) ६४·६° है।

परमाणु भार—इसका परमाणु भार जस्ते के समान ही निकाला गया है और ११२·४० माना जाता है।

कैडमियम ऑक्साइड, CdO—यह कैडमियम को हवा में जला कर, अथवा कैडमियम कार्बोनेट या नाइट्रेट या हाइड्रौक्साइड को गरम करके बनाया जाता है। यह भूरे रंग का है। यह अम्लों में घुलता है, पर कास्टिक सोडा में नहीं घुलता। यह अमोनिया में घुल कर कैडमियम अमोनियम संकीर्ण यौगिक बनाता है।

कैडमियम लवण के विलयन में कास्टिक सोडा छोड़ने पर **कैडमियम हाइड्रौक्साइड** का अवक्षेप आता है, जो अमोनिया के आधिक्य में विलेय है—

$$CdCl_2 + 2NaOH = Cd(OH)_2 + 2NaCl$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = Cd(NH_3)_4(OH)_2 + 4H_2O$$

कैडमियम कार्बोनेट, $CdCO_3$—कैडमियम हाइड्रौक्साइड हवा से कार्बन द्विऑक्साइड लेकर कार्बोनेट बन जाता है।

$$Cd(OH)_2 + CO_2 = CdCO_3 + H_2O$$

कैडमियम लवणों के विलयन में अमोनियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ने पर भी कैडमियम कार्बोनेट का अवक्षेप आता है। यदि इसी अवक्षेप पर इतना अमोनिया विलयन छोड़ा जाय कि अवक्षेप घुल भर जाय, और फिर जल-ऊष्मक पर विलयन को सुखाया जाय तो कार्बोनेट के छोटे-छोटे मणिभ मिलेंगे।

कैडमियम लवण और सोडियम कार्बोनेट के योग से जो अवक्षेप आता है उसकी गठन अनिश्चित है, यह संभवतः भास्मिक कार्बोनेट, $nCdO.CdCO_3$, होता है।

कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड को गरम करने पर भूरा ऑक्साइड मिलता है—

$$CdCO_3 = CdO + CO_2$$

कैडमियम आयन के सामान्य गुण—कैडमियम के विलेय लवण पानी में इस प्रकार कुछ आयन देते हैं—

$$CdCl_2 \rightleftharpoons Cd^{++} + 4Cl^-$$

पर फिर भी कैडमियम लवणों की विद्युत् चालकता बहुत कम है (जैसी मरक्यूरिक क्लोराइड की)। ऐसा मालूम होता है कि क्लोराइड आयन (Cl^-) और कैडमियम आयन (Cd^{++}) फिर अविच्छेदित कैडमियम क्लोराइड अणु से संयुक्त हो जाती हैं—

$$2Cl^- + CdCl_2 + Cd^{++} = Cd[CdCl_4]$$

इस प्रकार जो संकीर्ण अणु बना उस पर विद्युत् आवेश नहीं होता।

कैडमियम लवण अम्लों की हलकी सान्द्रता में हाइड्रोजन सलफाइड के साथ कैडमियम सलफाइड का पीला अवक्षेप देते हैं।

$$Cd^{++} + S^{--} = CdS \downarrow$$

यह अवक्षेप सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है। कैडमियम सलफाइड का विलेयता गुणनफल $[Cd^{++}][S^{--}] = ५ \times १०^{-२९}$ है। इस समूह के क्यूप्रिक सलफाइड का ८×१०^{-४५}, यशद सलफाइड का १×१०^{-२९} है। जब अम्लों की सान्द्रता १·५ नार्मल के लगभग होती है,

तो उसकी उपस्थिति में $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ हाइड्रोजन सलफाइड से सलफाइड आयन इतनी कम मिल पाती है, कि यशद सलफाइड के समान ही कैडमियम सलफाइड का भी अवक्षेप नहीं आ पाता।

ताँबे और कैडमियम का पृथक्करण—दूसरे समूह में ताँबे और कैडमियम दोनों के सलफाइड साथ साथ अवक्षिप्त होते हैं, और बिसमथ हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप के लिये जिस समय अमोनिया छोड़ते हैं, तो दोनों के हाइड्रौक्साइड संकीर्ण यौगिक बना कर विलयन में चले जाते हैं। ताँबे के यौगिक तो चटक नीले रंग के संकीर्ण यौगिक देते हैं, अतः उनकी पहिचान में तो कोई कठिनाई नहीं है। अब प्रश्न कैडमियम की पहिचान का है।

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = \underset{\text{नीरंग विलयन}}{Cd(NH_3)_4(OH)_2} + 4H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH = \underset{\text{नीला विलयन}}{Cu(NH_3)_4(OH)_2} + 4H_2O$$

अब यदि दोनों के मिश्रण में पोटैसियम सायनाइड का विलयन छोड़ा जाय, तो क्यूप्रामोनियम हाइड्रौक्साइड का नीला विलयन नीरंग हो जायगा—

$$Cu(NH_3)_4(OH)_2 + 2KCN + 4H_2O =$$
$$Cu(CN)_2 + 2KOH + 4NH_4OH$$
$$= Cu(CN) + CN + 2KOH + 4NH_4OH$$
$$CuCN + 3KCN = K_3Cu(CN)_4$$

इस विलयन में कॉपर आयन ऋण आयन का अंश बन गया है—

$$K_3Cu(CN)_4 \rightleftharpoons 3K^+ + Cu(CN)_4^{---}$$

इस संकीर्ण आयन का दूसरा विश्लेषणांक—

$$Cu(CN)_4^{---} \rightleftharpoons Cu^+ + 4CN^-$$

इतना कम है, कि विलयन में यदि हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करें तो कॉपर सलफाइड का काला अवक्षेप नहीं आवेगा।

केडमियम के साथ पोटैसियम सायनाइड निम्न द्विगुण यौगिक देता है—

$$Cd(OH)_2 + 4KCN = K_2Cd(CN)_4 + 2KOH$$

इसका दूसरा विश्लेषणांक काफ़ी ऊँचा है। अर्थात् इसके विलयन में इतनी काफ़ी कैडमियम आयन हैं, कि यह हाइड्रोजन सलफाइड से पीला अवक्षेप देता है—

$$K_2Cd(CN)_4 \rightleftharpoons 2K^+ + Cd(CN)_4^{--}$$
$$Cd(CN)_4^{--} \rightleftharpoons Cd^{++} + 4CN^-$$
$$Cd^{++} + S^{--} \text{ (} H_2S \text{ से) } \rightleftharpoons CdS \downarrow$$

इस प्रकार कॉपर और कैडमियम के अमोनियम विलयन में पोटैसियम सायनाइड तब तक डालो जब तक विलयन का नीला रंग दूर न हो जाय। अब यदि हाइड्रोजन सलफ़ाइड प्रवाहित करने पर पीला अवक्षेप आ जाय तो समझना चाहिये कि कैडमियम भी विद्यमान है।

कैडमियम सलफेट, $3CdSO_4 . 8H_2O$—यह सलफ्यूरिक ऐसिड और कैडमियम ऑक्साइड के योग से बनता है।

$$CdO + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2O$$

इसका **वेस्टन प्रामाणिक सेल** में उपयोग होता है। इसमें एक एलेक्ट्रोड कैडमियम संरस का और दूसरा पारे का होता है। विलयन कैडमियम सलफेट और मरक्यूरस सलफेट का मिश्रण है। १५–१८° पर इसका वोल्टन १.०१६ वोल्ट है। इस पर तापक्रम का प्रभाव लगभग नहीं के बराबर है।

कैडमियम क्लोराइड, $CdCl_2 . 5H_2O$—यह कैडमियम ऑक्साइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बनता है। जैसा कहा जा चुका है, इसकी विद्युत् चालकता कम है, क्योंकि कैडमियम आयन बहुत कम हैं।

$$2CdCl_4 \rightleftharpoons Cd[CdCl_4] \rightleftharpoons Cd^{++} + [CdCl_4]^{--}$$

कैडमियम आयोडाइड, CdI_2—यह कैडमियम और आयोडीन के योग से अथवा कैडमियम ऑक्साइड और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के योग से बनाया जा सकता है। यह पानी में अच्छी तरह विलेय है, पर आयन बहुत कम देता है। यह ऋण आयन का निम्न प्रकार अंश बन जाता है—

$$2CdI_2 \rightleftharpoons Cd[CdI_4] \rightleftharpoons Cd^{++} + [CdI_4]^{--}$$

इसीलिये यदि कैडमियम सलफ़ाइड के विलयन में पोटैसियम आयोडाइड का विलयन छोड़ें तो सब अवक्षेप घुल जायगा (कैडमियम का संकीर्ण आयोडाइड बनने के कारण कैडमियम आयन इतनी कम हो जायगी कि कैडमियम सलफाइड का विलेयता गुणनफल संतुष्ट न हो पावेगा)।

$$2CdS + 4KI = 2CdI_2 + 2K_2S$$
$$= \underset{\text{विलेय}}{Cd[CdI_4]} + 2K_2S$$

इसी प्रकार कैडमियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप भी पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में घुल जाता है—

$$2Cd(OH)_2 + 4KI = 2CdI_2 + 4KOH$$
$$= Cd[CdI_4] + 4KOH$$

यदि कैडमियम लवण के अमोनियक विलयन में पोटैसियम आयोडाइड का सान्द्र विलयन छोड़ें तो **कैडमियम अमोनियम आयोडाइड** का सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$CdCl_2 + 2NH_4OH + 2KI$$
$$\rightleftharpoons Cd(NH_3)_2I_2 \downarrow + 2KCl + 2H_2O$$

क्युप्रामोनियम हाइड्रौक्साइड का विलयन पोटैसियम आयोडाइड के साथ ऐसा अवक्षेप नहीं देता।

कैडमियम नाइट्रेट, $Cd(NO_3)_2 . 4H_2O$ —यह जलग्राही पदार्थ है और कैडमियम ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनता है। कैलसियम नाइट्रेट के समान इसके मणिभों में भी पानी के ४ अणु हैं।

पारद, पारा, मरकरी, Hg

[Mercury]

"रस" जिससे "रसायन" शब्द बना है, बहुत दिनों तक पारे का पर्य्याय रहा है। हमारे देश में पारे के अनेक यौगिक बनते रहे हैं। नागार्जुन ने अपने ग्रन्थों में इनका विस्तार से वर्णन दिया है। रोमन लोग दो प्रकार के पारों में अन्तर करते थे; एक तो वह जो प्रकृति में मुक्त अवस्था में पाया जाता है; उसे वे **आर्जेण्टम विवम** (Argentum vivum) कहते थे, और दूसरे का नाम, जिसे वे कृत्रिम विधियों से बनाते थे, **हाइड्राजीरम** (Hydragyrum) था। इस शब्द के आधार पर ही पारे का अन्तर-राष्ट्रीय संकेत Hg पड़ा है। पारा बहुत दिनों तक शुद्ध धातु भी नहीं माना जाता रहा। इसे **क्विक सिलवर** अर्थात् "चपल चाँदी" भी कहते हैं।

पारा कभी-कभी तो शिलाओं के स्तरों के बीच में छोटी-छोटी बूँदों के रूप में मुक्तावस्था में भी पाया जाता है, पर अधिकतर यह मरक्यूरिक सलफाइड, HgS, के रूप में मिलता है। **सिनेबार** (cinnabar), HgS, (लाल हिंगुल) इसका मुख्य अयस्क है। यह स्पेन, टस्कनी और केलिफोर्निया में विशेषता से पाया जाता है। हमारे देश में भी थोड़ा सा मिलता है।

सिनेबार से पारा पाना आसान है। इसे इतनी हवा में गरम करते हैं कि इसका गन्धक उपचित होकर सलफर द्विऑक्साइड हो जाय—

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

इस जारण-प्रतिक्रिया के लिये तरह-तरह के भट्टे काम आते हैं, जैसे शैफ्ट भट्टा, वात भट्टा, क्षेपक या मफ़ल भट्टे। पारे की वाष्पों को हवा से या पानी से ठंडे किये कमरों में द्रवीभूत कर लिया जाता है।

कभी-कभी सिनेबार को चूने या लोहे के साथ भी गरम करना उपयोगी समझते हैं—

$$4CaO + 4HgS = 4Hg + 3CaS + CaSO_4$$

$$HgS + Fe = Hg + FeS$$

इड्रियन भट्टा (Idrian)—बीच के कमरे में एक मेहराब बनी होती है, जिस पर सिनेबार रक्खा जाता है। इस बीच के कमरे को भट्टे की आग से तपाते हैं। सब से निचली मेहराब पर अयस्क के बड़े-बड़े टुकड़े रक्खे जाते हैं, और ऊपर की मेहराब पर अयस्क का चूरा। बीच वाले कमरे के दोनों ओर लगभग छः छः कमरे वाष्पों को द्रवीभूत करने के लिये बने होते हैं। कमरों में दो द्वार होते हैं, एक तो ऊपर की ओर जिनसे भापें अन्दर आवें, और दूसरा नीचे की ओर जिससे भापें आगे वाले कमरे में घुसें, और इसी क्रम से भापें सभी कमरों में होकर जाती हैं। लगभग सभी पारा तीन चार कमरों में ही ठंडा होकर द्रवीभूत हो जाता है। फिर भी जो कुछ पारा भापों में बच जाता है, उसे अन्तिम कमरे में विशेष रूप से रोका जाता है। इस कमरे में या तो पानी के फ़ुहारे होते हैं या कैनवस के परदे जिन पर लकड़ी का बुरादा फैला होता है।

शैफ्ट भट्टा (shaft)—यह भट्टे बराबर बेरुके काम करते रहते हैं। अयस्क एक बेलनाकार कमरे में रक्खा जाता है जिसका आधार षट्भुजीय होता है। एक एक भुजा को छोड़ कर तीन भुजाओं के पास आग की भट्टियाँ होती हैं। इन भट्टियों के नीचे बेलन में द्वार होता है, जिनसे निस्तप्त अयस्क बाहर निकाल लिया जाता है। बेलन के सिरे पर प्याले-और-शंकुनुमा एक विधान (cup and cone arrangement) होता है। लोहे के नलों द्वारा गैस ठंडे कमरों में पहुँचायी जाती है।

शैफ्ट में भट्टी के तल तक अयस्क भरते हैं, और फिर सिर के ३ फुट नीचे तक अयस्क और २ प्रतिशत लकड़ी के कोयले का मिश्रण भरते हैं। भट्टियों में लकड़ियाँ सुलगायी जाती हैं और कमरा रक्ततप्त कर दिया जाता है। अयस्क की राख समय-समय पर निकालते रहते हैं, और अयस्क भट्टे में बोझते रहते हैं।

पारे का शोधन—प्रयोगशाला के कामों में पारे का शोधन बहुधा महत्व रखता है। पारे में बहुधा अपद्रव्य सीसा, बिसमथ ताँबे, या जस्ते के समान धातुओं के होते हैं। अशुद्ध पारे की सतह पर मैल जमा होता है, और इसकी बूंदें भी काँच के प्लेट पर गोल नहीं, वल्कि नासपाती के आकार की हो जाती हैं, क्योंकि अशुद्ध पारा काँच की सतह से चिपकने लगता है।

चित्र ७१—पारे का शोधन

शोधन की सब से आसान विधि तो यह है कि पारे को गोल फ़्लास्क में ३५०° तक गरम करो और इसमें होकर धूल से मुक्त हवा प्रवाहित करो। ऐसा करने से पारे की अशुद्धियों का उपचयन हो जायगा और उनके ऑक्साइड मैल रूप में पारे की सतह पर उठ आयेंगे। इस मैल को काँछ कर अलग कर दो। जो द्रव पारा रहे उसे मोटे कपड़े में छान लो। यह विधि तब तक दोहराओ जब तक मैल का आना दूर न हो।

स्प्रेंगल (Sprengel) के शून्यकपम्प द्वारा उड़ा कर भी शुद्ध पारा प्राप्त किया जा सकता है।

साधारण शोधन की विधि यह है। पारे को हलके नाइट्रिक ऐसिड (१·१ घनत्व) के साथ जिसमें थोड़ा सा मरक्यूरस नाइट्रेट भी मिला हो हिलाओ। मरक्यूरस नाइट्रेट में यह गुण है कि यह सभी धातुओं से प्रतिक्रिया करके उनके नाइट्रेट देता है, और स्वयं पारा बन जाता है।

$$2HgNO_3 + Cu = Cu\,(NO_3)_2 + 2Hg$$

$$HgNO_3 + Ag = AgNO_3 + Hg$$

मरक्यूरस नाइट्रेट चाँदी तक से प्रतिक्रिया करता है, यदि काफी मात्रा में हो। इस प्रकार ये धातुयें नाइटेट बन कर नाइट्रिक ऐसिड के विलयन में घुल जाती हैं, और शुद्ध पारा रह जाता है। पारे को पतली टोंटीदार

नली में होकर गिराते हैं, जिसमें नाइट्रिक ऐसिड और मरक्यूरस नाइट्रेट का विलयन भरा हो (चित्र ७१ देखो)।

चित्र ७२—पारदवाष्प शून्यक पम्प

पारे के गुण—पारा ही ऐसी धातु है जो साधारण तापक्रम पर स्थायी रूप से द्रव है। इसमें चाँदी की सी चमक होती है। यह —३८·८५° पर जमता है और ७६० mm. दाब पर ३५७° पर उबलता है। इसकी वाष्पें एक-परमाणुक होती हैं। यह साधारण तापक्रम पर भी थोड़ा सा वाष्पशील है। इसकी भापें विषैली होती हैं। धातुओं की अपेक्षा से यह बिजली और गरमी का अच्छा चालक नहीं है (चाँदी की अपेक्षा इसकी विद्युत्चालकता १/६० है)।

हवा या ऑक्सीजन में ३५०° तक गरम किये जाने पर पारा धीरे धीरे उपचित होता है, और लाल ऑक्साइड बनता है—

$$2Hg + O_2 = 2HgO$$

यह क्लोरीन के साथ भी उग्रता से प्रतिक्रिया करता है—

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$

इसे गन्धक के साथ खरल में घोंटा जाय तो मरक्यूरिक सलफाइड, HgS, बनता है। आयोडीन के साथ घोंटने पर मरक्यूरिक आयोडाइड, HgI_2, बनता है।

अधिकांश हलके अम्लों का पारे पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता, पर हलके और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड की इस पर कई प्रकार से प्रतिक्रियायें होती हैं—

$$6Hg + 8HNO_3 \text{ (हलका)} = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

हलका नाइट्रिक ऐसिड पारे के आधिक्य में मरक्यूरस नाइट्रेट देता है, पर यदि नाइट्रिक ऐसिड सान्द्र हो तो मरक्यूरिक नाइट्रेट बनेगा—

$$3Hg + 8HNO_3 \text{ (सान्द्र)} = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ पारा गरम किये जाने पर सलफर द्विऑक्साइड गैस निकलती है। यदि ऐसिड कम हो और पारा अधिक हो तो मरक्यूरस सलफेट बनता है, पर यदि ऐसिड अधिक हो तो मरक्यूरिक सलफेट बनेगा—

$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के साथ यह HgI_4^{--} आयन देता है—

$$Hg + 2HI = HgI_2 + H_2$$
$$HgI_2 + 2HI = H_2HgI_4$$

पारे पर पानी या क्षारों की प्रतिक्रिया नहीं होती।

संरस (Amalgam)—पारे में लगभग सभी धातुयें घुल जाती हैं, और घुलने पर जो पदार्थ बनते हैं उन्हें **संरस** या **एमलगम** कहते हैं (सं–साथ, रस–पारा)। इन्हें धातु और पारे का यौगिक समझना चाहिये। यदि पारा अधिक हो तो मृदु चटक मक्खन ऐसा पदार्थ मिलेगा; पर पारे की कमी पर दृढ़ और कठोर संरस भी मिलते हैं।

सोडियम संरस, NaHg, सोडियम और पारे की उग्र प्रतिक्रिया से बनता है, और आग निकलती है। यह ठोस पदार्थ है, पानी से हाइड्रोजन देता है। अपचायक प्रतिक्रियाओं के लिये इसका उपयोग है।

सोडियम संरस और अमोनियम क्लोराइड के योग से अमोनियम संरस बनता है। वंग (टिन) संरस का उपयोग दर्पण बनाने में होता था।

संरस बनाने की साधारण विधि यह है—(१) धातु को गलाओ और फिर इसमें पारा मिला दो, अथवा खरल में धातु के चूरे को पारे के साथ घोंटो।

(२) लोहे का संरस आसानी से नहीं बनता। इसे बनाने की विधि इस प्रकार है। लोहे के लवण के विलयन में सोडियम संरस या यशद-संरस डालो। सोडियम या यशद तो विलयन में चला जायगा और लोहा पारे से संयुक्त हो जायगा। ताजे बने लोहे के ये सूक्ष्म कण पारे में अच्छी तरह घुल जाते हैं।

$$FeSO_4 + 3Na\,(Hg) = Na_2SO_4 + Fe\,(Hg)$$

सोडियम संरस लोह संरस

$$FeSO_4 + Zn\,(Hg) = ZnSO_4 + Fe\,(Hg)$$

यशद संरस लोह संरस

(३) मरक्यूरिक क्लोराइड या नाइट्रेट के विलयन में धातु का बुरादा छोड़ो। ऐसा होने पर पारा बनेगा जो धातु से संयुक्त होकर संरस देगा।

$$Cu + Hg\,(NO_3)_2 = Cu\,(NO_3)_2 + Hg$$

$$Cu + Hg = Cu\,(Hg)$$

ताम्र संरस

परमाणुभार—पारे के वाष्पघनत्व अथवा ड्यूलोन-पेटी के नियम के आधार पर पारे का परमाणुभार २०० के निकट ठहरता है। ठीक ठीक रासायनिक तुल्यांक विद्युत् रसायन विधि से या मरक्यूरिक क्लोराइड को रजत क्लोराइड में परिणत करके निकाला गया। इस आधार पर परमाणुभार २००·६ निकला। पारे के छः समस्थानिक ज्ञात हैं—२०२, २००, १९९, १९८, २०१, २०४ और १९६। पारे को क्षीण दाब में वाष्पीभूत करके ब्रान्सटेड (Bronsted) और हेवेसी (Hevesey) ने इन्हें पृथक् किया। भारी परमाणु पीछे रह गये और हलके आगे आये।

ऑक्साइड—पारे के लवण दो श्रेणियों के होते हैं—(१) **मरक्यूरस** जिनमें पारे की संयोज्यता १ है और **मरक्यूरिक**, जिनमें पारे की संयोज्यता

२ है। पर मरक्यूरस ऑक्साइड ज्ञात नहीं है। पारे का मुख्य ऑक्साइड मरक्यूरिक ऑक्साइड, HgO, है।

मरक्यूरस लवण पर क्षार के प्रभाव से जो काला सा **मरक्यूरस ऑक्साइड** बनता है, वह रौंजन रश्मि चित्र के आधार पर पारे और मरक्यूरिक ऑक्साइड का मिश्रण सिद्ध हुआ है—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Hg_2O + H_2O$$
$$Hg_2O = (Hg + HgO)$$

यह काला चूर्ण हलके से गरम करने पर ही पारे और मरक्यूरिक ऑक्साइड अलग अलग हो जाता है। १००° से ऊपर यह और ऑक्सीजन लेकर पूरी तरह मरक्यूरिक ऑक्साइड बन जाता है—

$$Hg, HgO + O = 2HgO$$

मरक्यूरिक ऑक्साइड, HgO—पारे को ३५०° पर हवा में गरम करने पर यह बनता है, पर बहुधा यह मरक्यूरिक क्लोराइड और पोटैसियम कार्बोनेट के उबलते विलयनों को मिला कर बनाया जाता है—

$$HgCl_2 + K_2CO_3 = \underset{\text{लाल}}{HgO} + 2KCl + CO_2$$

इस प्रकार जो ऑक्साइड बनता है वह लाल होता है।

मरक्यूरिक नाइट्रेट को अकेले या पारे के साथ गरम करने पर भी लाल ऑक्साइड बनता है।

यदि ठंढे तापक्रम पर कास्टिक सोडा और मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयनों का योग किया जाय, तो पीली जाति का मरक्यूरिक ऑक्साइड मिलेगा—

$$HgCl_2 + 2NaOH = \underset{\text{पीला}}{HgO} + 2NaCl + H_2O$$

पीले और लाल ऑक्साइडों में कोई रासायनिक भिन्नता नहीं है। अन्तर केवल कणों के आकार का है। पीला ऑक्साइड कम स्थायी और अधिक क्रियाशील है।

छान कर शुष्क करने पर दोनों ही लाल ऑक्साइड देते हैं। यदि इन्हें और गरम किया जाय तो रंग और गहरा हो जाता है (कुछ श्यामल हो

जाता है) पर ठंढा होने पर मूल रंग फिर आ जाता है। यह ऑक्साइड पानी में नहीं घुलता।

रक्त तप्त किये जाने से पूर्व ही मरक्यूरिक ऑक्साइड विभाजित होकर ऑक्सीजन देने लगता है—

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

सब से पहले शुद्ध ऑक्सीजन इसी विधि से तैयार किया गया था।

मरक्यूरिक ऑक्साइड सभी मरक्यूरिक लवणों की भाँति विषैला होता है। यह अच्छा उपचायक है और इसलिये इसका उपयोग भी किया जाता है। मरक्यूरिक ऑक्साइड और गन्धक का मिश्रण तीव्र विस्फोटक है।

मरक्यूरिक परौक्साइड, HgO_2—यदि ऐलकोहल में मरक्यूरिक क्लोराइड घोल कर उसमें कास्टिक पोटाश का अधिक विलयन और हाइड्रोजन परौक्साइड छोड़ा जाय तो ईंट के रंग का लाल चूर्ण प्राप्त होता है। यह परौक्साइड है, और काफी स्थायी है। पर पानी के संसर्ग से विभाजित हो जाता है।

$$HgCl_2 + H_2O_2 + 2KOH\ (alc.)$$
$$= HgO_2 + 2KCl + 2H_2O$$
$$2HgO_2 + H_2O = 2HgO + O_2 + H_2O$$

मरक्यूरिक ऑक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से भी पारे का परौक्साइड बनता है।

मरक्यूरस लवण

मरक्यूरस आयन के सामान्य गुण—मरक्यूरस लवण पानी में घुल कर मरक्यूरस आयन देते हैं, जिसमें पारे की संयोज्यता एक है—

$$Hg_2(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2Hg^+ + 2NO_3^-$$

सभी मरक्यूरस लवणों के विलयन हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ सफेद अवक्षेप अविलेय मरक्यूरस क्लोराइड का देते हैं—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 \downarrow + 2HNO_3$$
$$2Hg^+ + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 \downarrow.$$

सभी मरक्यूरस लवण क्षारों के साथ काला या भूरा-काला अवक्षेप देते हैं—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = (Hg + HgO) \downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

हाइड्रोजन सलफाइड के साथ मरक्यूरिक सलफाइड और पारे के मिश्रण का काला अवक्षेप आता है—

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = Hg_2S + 2HNO_3$$

$$Hg_2S = (Hg, HgS)$$

पोटैसियम आयोडाइड के साथ मरक्यूरस आयोडाइड का अवक्षेप देते हैं—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KI = Hg_2I_2 \downarrow + 2KNO_3$$

पर यह मरक्यूरस आयोडाइड तत्काल विभाजित होकर पारा और मरक्यूरिक आयोडाइड देता है—

$$Hg_2I_2 = Hg + HgI_2$$

मरक्यूरस कार्बोनेट, Hg_2CO_3—मरक्यूरस नाइट्रेट के विलयन में पोटैसियम बाइकार्बोनेट का विलयन आधिक्य में छोड़ने पर पीला अवक्षेप मरक्यूरस कार्बोनेट का आता है।

$$Hg_2(NO_3)_2 + NaHCO_3 = Hg_2CO_3 + NaNO_3 + HNO_3$$

यह १००-१३०° पर विभाजित होकर मरक्यूरिक ऑक्साइड और पारा देता है।

$$Hg_2CO_3 = Hg + HgO + CO_2$$

प्रकाश में भी यह इसी प्रकार विभाजित होता है।

मरक्यूरस नाइट्रेट, $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$—यही मरक्यूरस लवण ऐसा है जो विलेय है। यह १.२ घनत्व के हलके नाइट्रिक ऐसिड और पारे के आधिक्य से ठंढे तापक्रम पर बनता है। प्रतिक्रिया का समीकरण पहले दिया जा चुका है। पानी के योग से इसके मणिभ भास्मिक नाइट्रेट का सफेद अवक्षेप देते हैं। यह अवक्षेप अधिक नाइट्रिक ऐसिड छोड़ देने पर घुल जाता है।

यह श्वेत मणिभीय पदार्थ है। गरम करने पर यह मरक्यूरिक ऑक्साइड और नाइट्रोजन परौक्साइड देता है—

$$Hg_2(NO_3)_2 = 2HgO + 2NO_2$$

मरक्यूरस फ्लोराइड, Hg_2F_2 —यह पानी में विलेय पदार्थ है, और अधिक पारे और फ्लोरीन के योग से बनता है।

मरक्यूरस क्लोराइड, केलोमल (calomel), Hg_2Cl_2—यह बहुत दिनों का परिचित यौगिक है। चीन, जापान और भारतवर्ष, सभी पुराने देशों में बनाया जाता रहा है। यह रेचक के रूप में दिया जाता रहा है।

(१) मरक्यूरिक क्लोराइड में इतना पारा घोट कर जितना कि मारा जा सके यह बनाया जा सकता है—

$$Hg + HgCl_2 = Hg_2Cl_2$$

इसका ऊर्ध्वपातन कर लिया जाता है। इस प्रकार जितना ऊर्ध्वपात से पदार्थ मिला उसे पीस कर पानी के साथ उबालते हैं। ऐसा करने से मरक्यूरिक क्लोराइड पानी में घुल जाता है। इसे छान कर अलग कर देते हैं। मरक्यूरिक क्लोराइड प्रबल विष है, अतः ऐसा करना नितान्त आवश्यक है। जब सब मरक्यूरिक लवण दूर हो जाय तो फिर सुखा लेते हैं।

(२) पारे को मरक्यूरिक सलफेट में (सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ उबाल कर) परिणत करते हैं, और फिर इसे पारे और नमक के साथ घोट कर मरक्यूरस क्लोराइड बनाते हैं—

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4$$
$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

(३) प्रयोगशाला में बनाने की आसान विधि इस प्रकार है। ९ भाग पारे को ८ भाग नाइट्रिक ऐसिड (१.२ घनत्व) में गरम करके घोलो। इस प्रकार मरक्यूरस नाइट्रेट बनेगा—

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

इसमें फिर उबलता हुआ नमक का विलयन और थोड़ा-सा हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड मिलाओ। मरक्यूरस क्लोराइड का सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + 2NaNO_3$$

इस अवक्षेप को कई बार गरम पानी से धो कर सुखा लो।

मरक्यूरस क्लोराइड (जिसे केलोमल भी कहते हैं) सफेद निःस्वाद, निर्गन्ध चूर्ण है। यह पानी में नहीं घुलता। रेचक रूप में ओषधि में काम

आता है। इस काम के लिये इसमें मरक्यूरिक क्लोराइड (जो विष है) बिलकुल न होना चाहिये। इसकी जाँच इस प्रकार की जा सकती है। केलोमल में थोड़ा-सा पानी मिलाओ और फिर चाकू का साफ़ फल इसमें रक्खो अगर थोड़ा भी मरक्यूरिक क्लोराइड होगा तो यह फल काला पड़ जायगा। इस प्रकार ०·०००० २ ग्राम तक की पहिचान की जा सकती है।

गरम करने पर केलोमल उड़ने लगता है, और वाष्प में निम्न पदार्थों का साम्य पाया जाता है—

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg + HgCl_2$$

इस अवस्था में इसके वाष्पघनत्व से जो सूत्र निकलता है वह $HgCl$ है, पर यदि केलोमल को पूर्णतः शुष्क करके उड़ाया जाय और भाप का घनत्व निकाला जाय, तो सूत्र Hg_2Cl_2 निकलता है।

मरक्यूरिक क्लोराइड को गला कर उसमें यदि केलोमल छोड़ें और देखें कि द्रवणांक कितना नीचे गया, तो इस आधार पर भी केलोमल का सूत्र Hg_2Cl_2 ठहरता है।

केलोमल अमोनिया के साथ काला यौगिक देता है। यह मरक्यूरिक एमिनो क्लोराइड और पारे का मिश्रण है।

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = \underbrace{Hg + Hg(NH_2)Cl}_{\text{काला}} + NH_4Cl$$

काला।

केलोमल नाम शायद इसी यौगिक के आधार पर पड़ा है (यूनानी भाषा में केलोस = अच्छा, मेलास = काला)।

मरक्यूरस ब्रोमाइड, Hg_2Br_2 —यह केलोमल के समान है। गरम करने पर विभाजित होता है—

$$Hg_2Br_2 = Hg + HgBr_2$$

मरक्यूरस आयोडाइड, Hg_2I_2 —यह पारे और आयोडीन के योग से बनता है और हरा चूर्ण है। गरम करने पर पीला पड़ जाता है।

मरक्यूरस सलफेट, Hg_2SO_4—यह पारे और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से कम से कम तापक्रम पर प्रतिक्रिया करने पर मिलता है—

$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

मरक्यूरस नाइट्रेट के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड डालने पर भी इसका अवक्षेप आता है क्योंकि यह बहुत कम विलेय है।

$$Hg_2 (NO_3)_2 + H_2 SO_4 = Hg_2 SO_4 + 2HNO_3$$

यह सफेद अविलेय पदार्थ है। इसका उपयोग वेस्टन की आदर्श सैल में होता है जैसा कि कैडमियम सलफेट के स्थान पर कहा गया है।

$$Cd + Hg_2 SO_4 = CdSO_4 + 2H_2$$

मरक्यूरस सल्फेट सलफ्यूरिक ऐसिड के अभाव में पानी द्वारा उद-विच्छेदित हो जाता है और भास्मिक सल्फेट, $Hg_2 SO_4 \cdot Hg_2 O.H_2O$ बनता है।

मरक्यूरिक लवण

मरक्यूरिक कार्बोनेट— यह केवल भास्मिक लवण के रूप में मिलता है। मरक्यूरिक नाइट्रेट, और पोटैसियम कार्बोनेट विलयनों के योग से $HgCO_3 \cdot 2HgO$ का भूरा अवक्षेप मिलता है। पोटैसियम बाइकार्बोनेट से भूरा अवक्षेप, $HgCO_3 \cdot 3HgO$ का मिलता है।

मरक्यूरिक सायनाइड, $Hg(CN)_2$ —यह मरक्यूरिक ऑक्साइड को हाइड्रोसायनिक ऐसिड के जलीय विलयन से प्रतिकृत करने पर बनता है।

$$HgO + 2HCN = Hg(CN)_2 + H_2 O$$

इसकी विशेषता यह है कि पानी में यह लगभग बिलकुल ही आयनित नहीं होता। गरम करने पर यह सायनोजन देता है—

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2 N_2$$

अतः इसका उपयोग सायनोजन के बनाने में होता है।

मरक्यूरिक फलमिनेट, या विस्फोटक पारद, $2Hg(ONC)_2 . H_2 O$—यदि नाइट्रिक ऐसिड के आधिक्य में पारा घोला जाय और फिर इसमें ऐलकोहल डाला जाय तो इसका सफेद अवक्षेप आता है। यह आघात पाने पर विस्फोट देता है, और गरम करने पर फटता है। इसके विस्फोट से पिकरिक ऐसिड के समान द्रव्यों का विस्फोट उत्पन्न किया जाता है। आजकल इसके स्थान में लेड एज़ाइड, $Pb(N_3)_2$, का उपयोग होने लगा है।

मरक्यूरिक थायोसायनेट, $Hg(CNS)_2$ —यदि सोडियम थायोसाय-नेट के विलयन में मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन आधिक्य में छोड़ा

जाय, तो इसका सफ़ेद अवक्षेप आता है। इसे सुखा कर यदि जलायें तो हलकी-सी बहुत-सी राख आवेगी।

इस गुण के कारण इसका उपयोग जादू का साँप (Pharaoh's serpent) बनाने में होता है। मरक्यूरिक थायोसायनेट और गोंद की छोटी-छोटी टिकियाँ बना कर बेचते हैं। दियासलाई से जलाने पर राख कुंडली के रूप में ऊपर उठती है, और सांप बन जाता है।

मरक्यूरिक नाइट्रेट,—$Hg(NO_3)_2.2H_2O$.—यह पारे या मरक्यूरस नाइट्रेट को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में तब तक गरम करने से मिलता है, जब तक विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड मिलाने पर केलोमल का अवक्षेप आना बन्द न हो जाय। इसे डेषिकेटर में सलफ्यूरिक ऐसिड पर सुखा कर रवे प्राप्त करते हैं। यदि विलयन को सुखाया जायगा तो भास्मिक नाइट्रेट, $Hg(NO_3)_2 .2HgO. H_2O$ के मणिभ प्राप्त होंगे।

मरक्यूरिक नाइट्रेट के विलयन में सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड छोड़ा जाय तो मरक्यूरिक नाइट्रेट का अवक्षेप आता है, क्योंकि ऐसिड में इसकी विलेयता कम है (बेरियम क्लोराइड के समान)।

मरक्यूरिक सलफाइड, HgS (लाल हिंगुल)—यह प्रकृति में सिनेबार के रूप में मिलता है। इसकी दो जातियाँ हैं। एक तो काली अमणिभीय और दूसरी मणिभीय लाल।

(१) काला सलफ़ाइड—पारे और गन्धक को साथ-साथ खरल में घोंटने से अथवा मरक्यूरिक लवण के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2HCl$$

अवक्षेप का रंग आरंभ में सफेद सा, फिर पीला-भूरा, और अंत में काला हो जाता है। बीच के अवक्षेप मरक्यूरिक क्लोराइड और मरक्यूरिक सलफाइड के मिश्रण, $Hg(HgS)_2Cl_2$, हैं।

$$3HgCl_2 + 2H_2S \rightarrow 4HCl + Hg_3Cl_2S_2$$

(२) लाल सलफाइड—यदि काले सलफाइड का ऊर्ध्वपातन किया जाय और वाष्पों को फिर ठंडा किया जाय तो लाल जाति का सलफाइड मिलेगा।

मरक्यूरिक सलफाइड, काला और लाल दोनों, पानी में और अम्लों में अविलेय है। इसके अवक्षेप को अम्लराज में ही घोला जा सकता है (अथवा पोटैसियम क्लोरेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के मिश्रण में)। घुल कर मरक्यूरिक क्लोराइड बनेगा—

$$HgS+2HCl+O=HgCl_2+H_2O+S.$$

मरक्यूरिक सलफाइड तेज आँच पर विभाजित होकर पारा और गन्धक देता है, पर यदि हवा में तपाया जाय तो गंधक द्विऑक्साइड देगा—

$$HgS+O_2=Hg+SO_2$$

यदि इसे सोडा, धूल, लोहे के चूर्ण आदि किसी के साथ गरम किया जाय तो पारा मिलेगा—

$$HgS+Fe=FeS+Hg$$

यह सोडियम सलफाइड में घुल कर Na_2HgS_2 के समान थायोलवण देता है जो विलेय हैं —

$$Na_2S+HgS=Na_2HgS_2$$

मरक्यूरिक सलफाइड का उपयोग वर्णक (pigment) के रूप में बहुत होता है क्योंकि इसका रंग स्थायी है। इससे बनी स्याही से लिखी हस्त लिखित प्रतियाँ अब तब अपनी चमक दमक के लिये प्रसिद्ध हैं, यह खर्चीला अधिक है, अतः सस्ते के लिये लाल-सीसा (red lead) का उपयोग किया जाता है। पर यह कम स्थायी है।

मरक्यूरिक सलफेट, $HgSO_4.H_2O$—यह पारे (१ भाग) को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के आधिक्य (१'५ भाग) के साथ अच्छी तरह गरम करने पर बनता है। ठंढा होने पर इसके रुपहले मणिभ जमने लगते हैं—

$$Hg+2H_2SO_4=HgSO_4+2H_2O+SO_2$$

यह बहुत शीघ्र उदविच्छेदित हो जाता है, और २५° पर ही इससे भास्मिक लवण, $2HgO, HgSO_4$, प्राप्त होता है जो पीले रंग का मणिभीय चूर्ण है। यह पानी में कम घुलता है। इसे टरपेथ खनिज (turpeth mineral) कहते हैं।

$$3HgSO_4+2H_2O=HgSO_4.2HgO+2H_2SO_4$$

मरक्यूरिक क्लोराइड, $HgCl_2$—(कोरोसिव सब्लिमेट)—पारे

को क्लोरीन से प्रतिकृत करने पर अथवा इसे अम्लराज में घोलने पर यह बनता है।

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$

अगर अधिक मात्रा में बनाना हो तो पारे को सांद्र गरम सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से मरक्यूरिक सलफेट में परिणत करते हैं। और फिर सलफेट में नमक और थोड़ा सा मैंगनीज द्विऑक्साइड मिला कर मिश्रण का ऊर्ध्व-पातन करते हैं। ऐसा करने पर मरक्यूरिक क्लोराइड मिलता है—

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4$$

इसके मणिभ सुन्दर श्वेत होते है। ये १०० ग्राम पानी में १०° पर ५.६ ग्राम और १००° पर ५६ ग्राम विलेय हैं। यह क्लोराइड एलकोहल और ईथर में भी घुलता है। ये मणिभ २७७° पर पिघलते और ३०२° पर उबलते हैं। इनका घनत्व ५.४१ है।

मरक्यूरिक क्लोराइड अति विषैला लवण है। ०.२-०.४ ग्राम सेवन से मृत्यु हो सकती है। इस विष का इलाज अण्डे की सफेदी (बिना उबाले) है, और फिर कोई वमनकारक पदार्थ देना। इसकी उपस्थिति में अंडे की सफेदी के ऐलब्यूमिन का स्कंधन (coagulation) हो जाता है।

मरक्यूरिक क्लोराइड का आयनीकरण कम होता है। इसके विलयन में $HgCl^+$ और $HgCl_4^{--}$ आयनें होती हैं—

$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$$
अथवा $2HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{++} + HgCl_4^{--}$

यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड (सांद्र) में घुलते समय गरमी देता है। विलयन को ठण्ढा करने पर हाइड्रोक्लोरो-मरक्यूरिक ऐसिड के मणिभ आते हैं—

$$HCl + HgCl_2 = H\,HgCl_3 \rightleftharpoons H^+ + HgCl_3^-$$

मरक्यूरिक क्लोराइड पोटैसियम क्लोराइड के साथ भी संकीर्ण यौगिक देता है—

$$KCl + HgCl_2 \rightleftharpoons KHgCl_3 = K^+ + HgCl_3^-$$
$$2NaCl + HgCl_2 = Na_2HgCl_4 = 2Na^+ + HgCl_4^{--}$$

Na_2HgCl_4 का विलयन कीटाणुनाशन के लिये प्रयुक्त होता है।

मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन अनेक पदार्थों द्वारा अपचित हो जाता है। स्टैनस क्लोराइड का विलयन छोड़ने पर पहले तो केलोमल का सफेद अवक्षेप आता है, पर बाद को यह और अपचित होकर पारा देता है, जिसके कारण अवक्षेप धूसर रंग का, और अन्त में काला हो जाता है।

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2 \downarrow$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg \downarrow$$

मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन ऑक्ज़ेलिक ऐसिड के विलयन से अंधेरे में तो अपचित नहीं होता, पर धूप में रखने पर प्रकाश के प्रभाव से अपचित हो जाता है।

$$2HgCl_2 + H_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2HCl + 2CO_2$$

इस प्रतिक्रिया में कितना केलोमल बना, यह प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर है अतः इस प्रतिक्रिया द्वारा प्रकाशमापन का काम लिया जा सकता है (ईडर—Eder-का रासायनिक फोटोमीटर—प्रकाशमापक)।

मरक्यूरिक फ्लोराइड, HgF_2—इसका केवल भास्मिक लवण, $HgF(OH)$, ही ज्ञात है।

मरक्यूरिक आयोडाइड, HgI_2—यह पोटैसियम आयोडाइड, और मरक्यूरिक क्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 \downarrow + 2KCl$$

इस अवक्षेप का रंग सुन्दर गुलाबी से लेकर चटक गाढ़ा लाल तक है। यह आयोडाइड दो रूपों का पाया जाता है। एक लाल जो १२६° के नीचे स्थायी है, और एक पीला जो १२६° के ऊपर स्थायी है। ऊर्ध्वपातन करने पर पीला मिलता है। यह २५००० भाग पानी में केवल १ भाग घुलता है। हलके क्षारों के विलयन का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

मरक्यूरिक आयोडाइड पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में घुल कर K_2HgI_4 देता है—

$$2KI + HgI_2 \rightleftharpoons K_2HgI_4 \rightleftharpoons 2K^+ + HgI_4^{--}$$

विलयन के वाष्पीकरण पर पीलापन लिया पदार्थ पोटैसियम मरक्यूरिक आयोडाइड, K_2HgI_4, का मिलता है। इसमें पारद आयन है ही नहीं, अतः यह क्षारों से अवक्षेप नहीं देता।

मरक्यूरिक ऑक्साइड भी इसी कारण पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में घुलता है, और घुलने पर विलयन क्षारीय हो जाता है—

$$HgO + 4KI + H_2O = K_2HgI_4 + 2KOH$$

नेसलर-रस—(Nessler's Reagent)—पोटैसियम मरक्यूरिक आयोडाइड का कास्टिक पोटाश या कास्टिक सोडा में विलयन नेसलर-रस कहलाता है। इसे निम्न प्रकार बनाते हैं—

६२·५ ग्राम पोटैसियम आयोडाइड २५० c.c. पानी में घोलो। इसमें से १० c.c. निकाल कर अलग रख लो। शेष में मरक्यूरिक क्लोराइड का ठंढा संतृप्त विलयन तब तक छोड़ते जाओ जब तक थोड़ा-सा स्थायी अवक्षेप न आ जाय (जो हिलाने पर फिर न घुले)। लगभग ५०० c.c. के मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन लगेगा। अब इसमें १० c.c. आयोडाइड का विलयन जो बचा रक्खा था वह भी छोड़ो। फिर कुछ मरक्यूरिक क्लोराइड का संतृप्त विलयन छोड़ो, जब तक बहुत हलका स्थायी अवक्षेप न आ जाय।

१५० ग्राम कास्टिक पोटाश का विलयन १५० c.c. स्रवित जल में बनाओ। इसे ठण्ढा करके थोड़ा-थोड़ा करके पूरा ऊपर वाले पहले विलयन में मिला लो। अब आयतन १ लीटर कर लो। एक दिन रख छोड़ो। नीचे कुछ अवक्षेप बैठ जायगा। ऊपर से सावधानीपूर्वक साफ विलयन निथार लो। काली बोतल में इसे रक्खो।

नेसलर-रस का उपयोग अमोनिया की पहिचान के लिये होता है। जिस पदार्थ में अमोनिया की जाँच करनी हो (चाहे अमोनियम लवण ही क्यों न हो) उसमें नेसलर-रस की बून्दें डालने पर पीला रंग या भूरा अवक्षेप आवेगा। यह अवक्षेप ऑक्सिद्विमरक्यूरि-अमोनियम आयोडाइड, $(OHg_2)NH_2I$, का है।

मरक्यूरामोनियम यौगिक—(१) अमोनिया गैस और मरक्यूरिक क्लोराइड के योग से $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ नामक एक यौगिक बनता है। इसका नाम **"गलनीय सफ़ेद अवक्षेप"** है। यह अमोनियम क्लोराइड और अमोनिया के उबलते विलयन में मरक्यूरिक क्लोराइड छोड़ने पर भी बनता है।

(२) मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयन में यदि अमोनिया छोड़ी जाय तो मरक्यूरिक ऑक्साइड नहीं बनता है, बल्कि एमिनो मरक्यूरिक क्लोराइड, $NH_2 \cdot HgCl$, का सफेद अवक्षेप आता है—

$$Hg\begin{matrix}/Cl\\ \backslash Cl\end{matrix} + 2NH_3 \rightarrow Hg\begin{matrix}/Cl\\ \backslash NH_2\end{matrix} + NH_4Cl$$

इसका नाम "अगलनीय सफ़ेद अवक्षेप" है।

(३) अमोनिया और नेसलर-रस के योग से जो भूरा अवक्षेप आता है वह ऑक्सि द्वि-मरक्यूरि-अमोनियम आयोडाइड, $(OHg_2)NH_2I$, है।

$$\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\rangle NH_2{-}I \rightarrow O\langle\begin{matrix}Hg\\ Hg\end{matrix}\rangle NH_2I$$

अमोनियम आयोडाइड

(४) अगर मरक्यूरिक ऑक्साइड को जलीय अमोनिया के साथ हलके हलके गरम किया जाय, तो एक पीला चूर्ण मिलता है, जिसे "मिलन भस्म" (Millon's base) कहते हैं। इसका संगठन क्या है, यह कहना कठिन है। निम्न प्रस्ताव किये गये हैं—

(क) रेमल्सबर्ग (१८८८) $NHg_2 \cdot OH \cdot 2H_2O$

$$\begin{matrix} & Hg \\ & \| \\ Hg = & N{-}OH \end{matrix}$$

(ख) हॉफमन और मारबुर्ग (१८९९)—$(OH.\ Hg)_2NH_2OH$

$$\begin{matrix}OH{-}Hg\\ OH{-}Hg\end{matrix}\rangle NH_2OH$$

(ग) फ्रैंकलिन (१९०५) $Hg{:}N \cdot Hg \cdot OH$

$$Hg{=}N{-}Hg{-}OH$$

प्रश्न

१. यशद के मुख्य अयस्क कौन-कौन हैं? इनसे यशद धातु कैसे निकालते हैं, और धातु का शोधन कैसे करते हैं? (कलकत्ता, इण्टर)

२. आवर्त्त संविभाग के एक ही समूह में मेगनीशियम, यशद और कैडमियम को रखने के क्या कारण हैं? यशद धातु तैयार करने में किन सिद्धान्तों का उपयोग होता है? उसी विधि से मेगनीशियम क्यों नहीं तैयार किया जा सकता है? (लन्दन, बी. एस-सी.)

३. निम्न यौगिक शुद्ध रूप में कैसे तैयार करोगे—कैडमियम सलफेट, यशद क्लोराइड, मरक्यूरस क्लोराइड, मरक्यूरस नाइट्रेट, मरक्यूरस आयोडाइड, यशद नाइट्रेट।

४. विस्फुरक ज़िंक सलफाइड, नेसलर-रस, सोडियम ज़िंकैट, यशद एथिल, और मरक्यूरिक फलमिनेट पर सूक्ष्म टिप्पणियाँ लिखो।

५. पारद के अस—और इक यौगिकों की तुलना करो।

६. प्रकृति में पारद किस रूप में पाया जाता है ? अयस्क से शुद्ध पारद कैसे निकालोगे ? अशुद्ध पारे का कैसे शोधन करते हैं ?

अध्याय १३

तृतीय समूह के तत्त्व--बोरन, ऐल्यूमीनियम

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग के तीसरे समूह में अनेक तत्त्वों का समावेश है जिनमें से बोरन और ऐल्यूमीनियम ही प्रसिद्ध हैं। शेष २१ तत्त्व या तो अप्रसिद्ध हैं, या इतने कम पाये जाते हैं, कि उनका उपयोग भी कम है, और उनका विस्तृत अध्ययन इस पुस्तक की मर्य्यादा से बाहर है। इस अध्याय के अन्त में हम उनका थोड़ा-सा ही वृत्तान्त देंगे।

अन्य प्रथम दो समूहों की भाँति इस तृतीय समूह में भी दो शाखायें ऐल्यूमीनियम के बाद हो जाती हैं। एक शाखा में स्कैंडियम, यिट्रियम और लैनथेनम तथा दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्व हैं। दूसरी शाखा में गैलियम, इण्डियम और थैलियम।

```
        /--Sc ---- Y ---- La---दुष्प्राप्य पार्थिव
B—Al<
        \ ____ Ga ____ In ____ Tl.
```

इनमें से स्कैण्डियम, यिट्रियम आदि तत्त्व क-उपसमूह के हैं, और गैलियम, इंडियम और थैलियम उपसमूह-ख के तत्त्व हैं। तृतीय समूह के तत्त्वों की यह विशेषता है कि बोरन और ऐल्यूमीनियम उपसमूह-क के तत्त्वों से इतने मिलते-जुलते नहीं हैं, जितनें कि उपसमूह-ख के तत्त्वों से। प्रथम और द्वितीय समूह के पहले दो तत्त्व उपसमूह-क के तत्त्वों से मिलते-जुलते थे। जैसे लीथियम और पोटैसियम सोडियम आदि से, न कि ताँबा आदि से, अथवा बेरीलियम और मेगनीशियम कैलसियम आदि से, न कि जस्ता आदि से।

भौतिक गुण—नीचे की सारणी में हम तृतीय समूह के सब तत्त्वों के भौतिक गुण देते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	अपेक्षिक ताप
५	बोरन	B	१०·८२	२·३	२३००°	२५५०°	०·३०७
१३	ऐल्यूमीनियम	Al	२६·९७	२·७०२	६५८·७°	१८००°	०·२१६
३१	गैलियम	Ga	७०·१	५·९	२९·७५°	१६००°	..
४९	इंडियम	In	११४·८	७·४२	१५५°	१४५०°	...
८१	थैलियम	Tl	२०४·६	११·८५	३०·३५°	१६५०°	...
२१	स्कैंडियम	Sc	४५·१		..	..	..
३९	यिट्रियम	Y	८९·३३	५·५१	..	..	..
५७	लैन्थेनम	La	१३९·०	६·१२	८२६°	...	·०४५
५८	सीरियम	Ce	१४०·१३	६·९	६२३°	..	·०४५
५९	प्रेसिओडीमियम	Pr	१४०·९२	६·४८	९४०°	..	...
६०	नीओडीमियम	Nd	१४४·२७	६·९६	८४०°	...	...
६१	इलमियम	Il	१४६	...	..	..	..
६२	सेमेरियम	Sm	१५०·४३	७·८	१३५०°	..	..
६३	यूरोपियम	Eu	१५२·०	..	..	..	...
६४	गैडोलीनियम	Gd	१५६·९	...	..	..	...
६५	टरबियम	Tb	१५९·२	...	..	..	..
६६	डिस्प्रोसियम	Dy	१६२·४६	...	..	..	..
६७	हौलमियम	Ho	१६३·५	...	..	..	..
६८	एरबियम	Er	१६७·२	४·७७	..	..	..
६९	थूलियम	Tm	१६९·४	...	...	..	..
७०	यिटरबियम	Yb	१७३·०४	...	..	..	..
७१	लुटेसियम	Lu	१७५·०	..	१८००°	...	...

इस सारणी के देखने से भी पता चलता है कि जैसा द्रवणांकों से स्पष्ट है, ऐल्यूमीनियम के बाद से दो शाखायें आरंभ होती हैं। ऐल्यूमीनियम के बाद एकदम गैलियम का द्रवणांक कम है, और यह फिर उत्तरोत्तर बढ़ता जाता है।

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु उपक्रम—हम नीचे केवल उपसमूह ख के और बोरन और ऐल्यूमीनियम के तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम देते हैं—

B—बोरन (५)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{१}.$

Al—ऐल्यूमीनियम (१३)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{१}.$

Ga—गैलियम (३१)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{१}.$

In—इंडियम(४९)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}.$
$४d^{१०}. ५s^{२}. ५p^{१}.$

Tl—थैलियम (८१)—$१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}.$
$४p^{६}. ४d^{१०}. ४f^{१४}. ५s^{२}. ५p^{६}. ५d^{१०}. ६s^{२}. ६p^{१}.$

इस उपक्रम से स्पष्ट है कि बाह्यतम कक्ष में ऋणाणु $s^{२}. p^{१}.$ स्थिति में हैं। सभी की संयोज्यता इस दृष्टि से ३ है। बाह्यतम कक्ष से ठीक पहली वाली कक्ष में बोरन में स्थिति $s^{२}.$ है, ऐल्यूमीनियम में $s^{२}. p^{६}$, गैलियम में $s^{२}. p^{६}. d^{१०}.$ अतः ये तीनों तत्त्व परस्पर समान होते हुये भी भिन्न हैं। इण्डियम और थैलियम में बाह्यतम कक्ष से पहले वाली कक्ष में भी स्थिति $s^{२}. p^{६}. d^{१०}$ है, अतः गैलियम, इंडियम और थैलियम के गुण परस्पर बहुत मिलते-जुलते हैं।

स्कैंण्डियम, यिट्रियम, लैन्थेनम और शेष दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम नीचे दिया जाता है।

	परमाणु संख्या	१s	२s	२p	३s	३p	३d	४s	sp	4d	४f	५s	५p	५d	६s
Sc	२१	२	२	६	२	६	१	२							
Y	३६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१	०	२			
La	५७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६	१	२
Ce	५८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१	२	६	१	२
Pr	५६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	२	६	१	२
Nd	६०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	३	२	६	१	२
Il	६१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	४	२	६	१	२
Sm	६२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	५	२	६	१	२
Eu	६३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	६	२	६	१	२
Gd	६४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	७	२	६	१	२
Tb	६५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	८	२	६	१	२
Dy	६६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	६	२	६	१	२
Ho	६७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१०	२	६	१	२
Er	६८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	११	२	६	१	२
Tm	६६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१२	२	६	१	२
Yb	७०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१३	२	६	१	२
Lu	७१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१	२

इस उपक्रम से यह स्पष्ट हो जायगा कि स्कैंडियम, यिट्रियम और लैन्थेनम में घनिष्ट संबन्ध है क्योंकि इनके बाह्यतम कक्षों में $s^{२}. p^{६}. d^{१}. s^{२}$ है। सभी दुष्प्राप्य पार्थिवों के बाह्यतम दो कक्षों में भी यही उपक्रम है इसलिये ये भी उसी शाखा के हैं।

सभी दुष्प्राप्य पार्थिव लगभग गुणों में समान हैं। इन सब में ५ $s^{२}$. ५ $p^{६}$. ५ $d^{१}$. ६ $s^{२}$ उपक्रम है। इनमें क्रमशः ४ f में एक एक ऋणाणु बढ़ता जा रहा है। क्योंकि उपकक्ष f में अधिक से अधिक १४ ऋणाणु आ सकते हैं अतः दुष्प्राप्य पार्थिवों की संख्या भी १४ है। पहला दुष्प्राप्य पार्थिव सीरियम है जिसमें ४$f^{१}$ है, और सबसे अन्तिम लुटेसियम है जिसमें ४$f^{१४}$ है।

बोरन, कार्बन, सिलिकन—यह पहले कहा जा चुका है कि प्रत्येक

समूह का पहला तत्त्व आगे वाले समूह के दूसरे तत्त्व से कुछ बातों में मिलता जुलता है, जैसे लीथियम मेगनीशियम से, बेरीलियम ऐल्यूमीनियम से और इसी प्रकार बोरन भी सिलिकन से मिलता जुलता है क्योंकि कार्बन और सिलिकन एक ही समूह के हैं, अतः बोरन, कार्बन और सिलिकन में अनेक समानतायें हैं। जैसे कार्बन हीरा, ग्रेफाइट आदि अनेक रूपों में पाया जाता है, उसी प्रकार बोरन और सिलिकन भी दो मुख्य रूपों में मिलते हैं, एक तो बेरवा (अमणिभ), और दूसरा वज्र (ऐडेमेंटाइन) या मणिभ। यह वज्र बोरन और वज्र सिलिकन दोनों बड़े दृढ़ और कठोर होते हैं, और ताप के प्रति अवरोध उपस्थित करते हैं। इन पर अम्ल और क्षारों का प्रभाव भी नहीं पड़ता। इस प्रकार ये हीरे से मिलते जुलते हैं। (अब सिद्ध किया गया है कि वज्र बोरन में ऐल्यूमीनियम और कार्बन होते हैं।)

कार्बन या सिलिकन के समान बोरन भी कई हाइड्राइड देते हैं।

जैसे C_2H_6 (एथेन) Si_2H_6 (द्विसिलेन) B_2H_6 (द्विबोरेन)

C_4H_{10} (ब्यूटेन) Si_4H_{10} (चतुः सिलेन) B_4H_{10} (चतुःबोरेन)

ये हाइड्रोकार्बन एलकिल यौगिक भी देते हैं जैसे B_2H_6 से B_2H_5-CH_3; या $B_2H_4(CH_3)_2$ आदि। और इसी प्रकार एमिन भी जैसे $B_2H_5NH_2$, बोरन और नाइट्रोजन दोनों मिल कर २ कार्बनों के बराबर हैं (एक की परमाणु संख्या ५, और दूसरे की ७; दोनों की औसत ६ हुई जो कार्बन की परमाणु संख्या है)। अतः बोरन, नाइट्रोजन और हाइड्रोजन के योग से एक ऐसा यौगिक बनता है जिसे बोरेज़ोल (borazole) या अकार्बनिक बैंज़ीन कहते हैं। यह यौगिक बैंज़ीन का एलेक्ट्रोनिक समावयव (electronic isomer) है।

बैंज़ीन

अकार्बनिक बैंज़ीन (बोरेज़ोल)

ये दोनों यौगिक गुणों में कितने समान हैं, इसका उल्लेख आगे होगा।

B_2H_6 और C_2H_6 में भिन्नता—द्विबोरेन यौगिक में दो एकाकी बन्धकतायें (single linkage) हैं, पर एथेन में सब बन्धकतायें सहसंयोजक (covalent) हैं। अतः द्विबोरेन तो अमोनिया के दो अणुओं से संयुक्त होकर $B_2H_6(NH_3)_2$ यौगिक दे सकता है, पर एथेन नहीं।

$$\begin{array}{ccc} & H\ \ H & \\ H : & \ddot{C} : \ddot{C} & : H \\ & \ddot{H}\ \ \ddot{H} & \end{array} \qquad \qquad \begin{array}{ccc} & H\ \ H & \\ H : & \ddot{B} : \ddot{B} & : H \\ & \dot{H}\ \ \dot{H} & \end{array}$$

एथेन (सहसंयोज्यता) — द्विबोरेन (एकाकी बन्धकता)

बोरन और ऐल्यूमीनियम की तुलना—आवर्त्त संविभाग में ऐल्यूमीनियम के चारों ओर बोरन, सिलिकन, स्कैंडियम और मेगनीशियम हैं। अतः इसके गुण इन चारों के गुणों की औसत हैं। यह सिलिकन और बोरन की अपेक्षा अधिक विद्युत् धनात्मक है पर मेगनीशियम और स्कैंडियम से कम।

बोरन के सभी ऑक्साइड अम्ल-जनक हैं, पर ऐल्यूमीनियम के ऑक्साइडों में आम्लिकता कम है, अतः ऐल्यूमिनेट उतने नहीं बनते, और न वे स्थायी ही होते हैं जितने कि बोरेट। ऐल्यूमीनियम के लवण, क्लोराइड, नाइट्रेट, फॉसफेट, सलफेट आदि, स्थायी हैं, पर बोरन के लवण कम बनते हैं। ऐल्यूमीनियम में धातुओं के गुण अधिक हैं, पर बोरन में बहुत ही कम। इसे हम अधातु तत्त्व मान सकते हैं। फिर भी Al_2O_3 और B_2O_3 ऑक्साइडों में समानता है। दोनों से एक प्रकार ही क्लोराइड बनाये जा सकते हैं—

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = Al_2Cl_6 + 3CO.$$
$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = B_2Cl_6 + 3CO.$$

बोरन त्रिक्लोराइड (BCl_3 या B_2Cl_6) सिलिकन चतुः क्लोराइड के समान ही सधूम द्रव (fuming liquid) है, पर ऐल्यूमीनियम क्लोराइड रवेदार ठोस पदार्थ है। दोनों के नाइट्राइडों में समानता भी है, और अन्तर भी। बोरन नाइट्राइड B_2O_3 को अमोनिया के साथ गरम करके बनाते हैं (अथवा बोरन को अमोनियम क्लोराइड के साथ गरम करके)। ऐल्यूमीनियम और अमोनिया के योग से ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड बनता है। दोनों नाइट्राइड पानी के साथ अमोनिया देते हैं पर बोरन नाइट्राइड से बोरिक ऐसिड मिलता है, और ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड से ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड।

बोरन, B
[Boron]

हमारे देश में लदख की ओर से जो सुहागा (टिंकल) आता है, उसका उल्लेख सोडियम यौगिकों के साथ किया जा चुका है। यह भारतवर्ष का पुराना परिचित पदार्थ है, और ओषधियों में काम आता है। सन् १८०८ में गेलूसाक (Gay Lussac) और (Thenard) ने बोरिक ऑक्साइड को पोटैसियम के साथ गरम करके बोरन तत्त्व प्राप्त किया था।

$$2B_2O_3 + 6K = 4B + 3K_2O.$$

प्रकृति में बोरन तत्त्व के रूप में कहीं नहीं मिलता। यह बोरेटों के रूप में या बोरिक ऐसिड के रूप में मिलता है। सुहागा (बोरेक्स) सोडियम पायरोबोरेट, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$, है। **कोलेमेनाइट** (colemanite) और **प्रिसाइट** (pricite) कैलसियम बोरेट हैं। **उलेक्साइट** (ulexite) सोडियम और कैलसियम के मिश्रित बोरेट हैं।

कोलेमेनाइट $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$.

बोरेसाइट $2Mg_3B_8O_{15}.MgCl_2$.

बोरोकेलसाइट $CaB_4O_7.4H_2O$.

उलेक्साइट $NaCaB_5O_9, 8H_2O$.

बोरन की प्राप्ति—(१) डेवी ने बोरन त्रिऑक्साइड को पोटैसियम धातु के साथ गरम करके बोरन पाया था—

$$B_2O_3 + 6K = 2B + 3K_2O$$

(२) पर यदि पोटैसियम बोरोफ्लोराइड को पोटैसियम के साथ गरम किया जाय तो बोरन और आसानी से मिलेगा—

$$KBF_4 + 3K = 4KF + B$$

(३) आजकल बोरन त्रिऑक्साइड का आधिक्य लेकर उसमें मेगनीशियम चूर्ण मिलाते हैं, और रक्ततप्त करते हैं। बड़ी उग्र प्रतिक्रिया होती है और कई पदार्थ मिलते हैं जैसे बोरिक ऑक्साइड, मेगनीशियम बोराइड, मेगनीशियम बोरेट, और बोरन तत्त्व। वस्तुतः इन चारों का भूरा मिश्रण प्राप्त होता है।

$$B_2O_3 + 3Mg = 2MgO + 2B$$

और साथ-ही-साथ—

$$3Mg + 2B = Mg_3B_2 \text{ (बोराइड)}$$

इस भूरे मिश्रण को पहले हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ उबालते हैं और फिर सांद्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ। ऐसा करने पर ऑक्साइड, बोराइड और बोरेट तो घुल जाते हैं। केवल बोरन तत्त्व रह जाता है। इस प्रकार प्राप्त बोरन को फिर शून्य में बिजली की भट्टी में १२००° तक गरम करते हैं, ऐसा करने पर शुद्ध बोरन मिल जाता है।

(४) ६६% शुद्धता का रवेदार बोरन त्रिक्लोराइड और हाइड्रोजन के वातावरण में टंगसटन और मीलिबडीनम के एलेक्ट्रोडों के बीच में उच्च आवृत्तियों की चिनगारियाँ प्रवाहित करने पर मिलता है—

$$2BCl_3 + 3H_2 = 2B + 6HCl.$$

बोरन के गुण—शुद्धतम बोरन में उपधातु (metalloid) के गुण होते हैं, अर्थात् न तो यह पूरी तरह धातु ही है, न अधातु ही। पालिश कर देने पर इसमें क्रोमियम की सी चमक आ जाती है। यह धातु बड़ी कठोर होती है, यद्यपि इसका घनत्व ३·३ ही है। सापेक्षतः यह बहुत कम क्रियाशील है।

बेरवा 'अमणिभ' बोरन का रंग चेस्टनट का सा भूरा होता है। इसका घनत्व २·४५ ही है, और इसका द्रवणांक भी ऊँचा है।

साधारण तापक्रम पर बोरन हवा में अप्रभावित रहता है पर यदि इसे ऑक्सीजन में ७००° से ऊपर गरम करें तो यह तेज रोशनी से जलता है, और बोरन त्रिऑक्साइड बनता है—

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$$

हवा में यदि गरम किया जाय तो ऑक्साइड के साथ-साथ नाइट्राइट भी बनता है—

$$2B + N_2 = 2BN$$

बोरन को बालू के साथ गरम किया जाय तो सिलिकन का स्थान बोरन ले लेता है।

$$3SiO_2 + 4B = 3Si + 2B_2O_3.$$

बोरन नाइट्रिक ऑक्साइड में भी जल सकता है, और बोरन नाइट्राइड बनता है—

$$5B + 3NO = 3BN + B_2O_3$$

बोरन बिजली की भट्टी में कार्बन से भी युक्त हो जाता है और बोरन कार्बाइड बनता है—

$$6B + C = B_6C.$$

यह श्वेत ताप पर गन्धक से युक्त होकर **बोरन सलफाइड**, B_2S_3, देता है।

नाइट्रिक ऐसिड, सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड, पोटैसियम नाइट्रेट आदि उपचायक पदार्थों के योग से बोरन बोरिक ऐसिड (B_2O_3) देता है।

कास्टिक क्षारों के योग से यह बोरेट देता है और हाइड्रोजन निकलता है।

मणिभीय (रवेदार) बोरन—सन् १८५६ में डेविल (Deville) और वूह्लर (Wohler) ने १३००° पर बोरन और ऐल्यूमीनियम को गला कर मणिभीय (रवेदार) बोरन तैयार किया। यह गला हुआ पदार्थ जब ठंढा पड़ा तो इसकी सतह पर इस बोरन के छोटे-छोटे रवे प्रकट होने लगे। इन्हें यदि अलग कर लिया जाय और धातु को हाइड्रोक्लोरिक ऐजिड में घोल डाला जाय तो जो मणिभ रह जायँगे उनका नाम **वज्र बोरन** (adamantine) पड़ा। कुछ मणिभ तो स्वच्छ और नीरंग थे, और कुछ भूरे। सब की आकृति वही थी जो हीरे की।

वज्र बोरन पर ऐसिडों का असर नहीं होता पर क्षारों के साथ गलने पर यह घुल जाता है। इन मणिभों में सदा ४ प्रतिशत तक कार्बन और ७ प्रतिशत तक ऐल्यूमीनियम रहता है। अतः यह ऐल्यूमीनियम बोरोकार्बाइड, $B_{48}C_2Al_3$ अथवा ऐल्यूमीनियम बोराइड, AlB_{12}, माना जा सकता है।

परमाणुभार—बोरन के वाष्पशील क्लोराइड, हाइड्राइड और कार्बनिक यौगिकों के वाष्प घनत्व के आधार पर बोरन का परमाणुभार ११ के निकट ठहरता है। डूलोन और पेटी के नियम के आधार पर निश्चय करना कठिन हो जाता है क्योंकि इसका आपेक्षिक ताप अनिश्चित है। इसका रासायानिक तुल्यांक ३·७ के लगभग होने से यह धातु त्रिसंयोज्य सिद्ध होती है। BCl_3, BBr_3 आदि से जो $3AgCl$ या $3AgBr$ बनता है उससे इसका परमाणुभार ११ से कुछ कम मालूम होता है। आजकल परमाणुभार १०·८२ माना जाता है।

बोरन के दो समस्थानिक १० और ११ हैं।

बोरिक त्रिऑक्साइड (बोरिक ऑक्साइड या बोरिक अनुद), B_2O_3—यह कहा जा चुका है कि यह बोरन को ऑक्सीजन में जलाने पर मिलता है। बोरिक ऐसिड को रक्ततप्त करने पर भी आसानी से प्राप्त होता है—

$$2H_3BO_3 = 3H_2O + B_2O_3$$

यह पानी से संयुक्त होकर पहले तो मेटाबोरिक ऐसिड और फिर ऑर्थोबोरिक ऐसिड देता है—

$$B_2O_3 + H_2O = 2HBO_2$$

$$HBO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3.$$

बोरिक ऑक्साइड धातुओं के ऑक्साइडों से संयुक्त होकर रंगदार मेटाबोरेट देता है

$$B_2O_3 + CuO = Cu(BO_2)_2$$

$$B_2O_3 + CoO = CoO(BO_2)_2$$

बोरेक्स (सुहागे) के साथ जो फुल्लिका परीक्षण (bead test) किया जाता है, वह इन रंगीन मेटाबोरेटों पर ही निर्भर है।

फेरिक सलफेट (या नाइट्रेट) के साथ गरम करने पर सलफर त्रिऑक्साइड (नाइट्रिक ऑक्साइड) धूम निकलेगा और फ़ैरिक बोरेट बनेगा—

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3B_2O_3 = 2Fe(BO_2)_3 + 3SO_3\uparrow$$

बोरिक ऐसिड—बोरिक त्रिऑक्साइड के आधार पर बोरन के ऑर्थो, मेटा और पायरो-बोरिक अम्ल बनते हैं।

ऑर्थो $B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$

$$B \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

मेटा $B_2O_3 + H_2O = 2HBO_2$

$$O = B—OH$$

पायरो $OH—B \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} B—O—B \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} B—OH$

$$2B_2O_3 + H_2O = H_2B_4O_7$$

साधारण बोरिक ऐसिड ऑर्थो है।

ऑर्थो बोरिक ऐसिड, H_3BO_3—(१) टस्केनी प्रान्त के कुछ प्रदेशों की भूमि से जो जल वाष्प का फौवारा निकलता है उसमें बोरिक ऐसिड मुक्त शुद्ध अवस्था में पाया जाता है। इन फौवारों को **सोफियोनी** (Soffioni) कहते हैं। इन वाष्पों में ऐसिड होता तो कम है पर सोफियोनी के चारों ओर पत्थर काट कर ऐसे कड़ाह बना दिये जाते हैं, कि उनमें पानी वहीं की भाप से गरम होता रहता है। ये कड़ाह ऊपर से नीचे तक क्रमशः बने होते हैं, और विलयन ऊपर वालों में से नीचे वाले कड़ाहों में ज्यों ज्यों आता है, इसमें ऐसिड की सान्द्रता बढ़ती जाती है। प्रत्येक कड़ाह में लगभग २४ घण्टे विलयन

चित्र ६८—सोफियोनी

रहता है, और फिर नीचे वाले में आ जाता है। चार पाँच सोफियोनी की भापों से गरम होने पर बोरिक ऐसिड के रवे पृथक् होने लगते हैं। अन्त में इन्हें सीसे के कड़ाहों में गरम करके पूरी तरह सुखा लिया जाता है।

(२) आजकल संसार का अधिकांश बोरिक ऐसिड दक्षिणी अमरीका और केलिफोर्निया में प्राप्त कैलसियम बोरेट से बनाया जाता है। कैलसियम बोरेट खनिज को महीन पीसते हैं, और पानी के साथ उबालते हैं। विलयन में सलफर द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित होती रहती है। ऐसा होने पर कैलसियम सलफाइड विलयन में घुला रह जाता है, और बोरिक ऐसिड का अवक्षेप आ जाता है।

$$Ca_2B_6O_{11} + 2SO_2 + 9H_2O = 2CaSO_3 + 6H_3BO_3 \downarrow$$

बोरिक ऐसिड के एकानताक्ष मणिभ श्वेत रंग के होते हैं। इनमें मोती की सी चमक होती है। ये भाप के साथ काफी वाष्पशील हैं। यह ठंडे पानी में कम विलेय पर गरम पानी में काफी घुलता है। १०० ग्राम पानी में १२° पर ३·७ ग्राम और उबलते पानी में २८·१ ग्राम। बोरिक ऐसिड का जलीय विलयन लिटमस के प्रति हलका सा अम्लीय होता है। हल्दी के साथ भूरा सा रंग देता है।

यदि ऑर्थो बोरिक ऐसिड को १००° तक गरम किया जाय तो मेटा-बोरिक ऐसिड बनता है और १६०° तक गरम करने पर पायरो (अथवा चतुः) बोरिक ऐसिड—

$$H_3BO_3 = H_2O + HBO_2 \cdot (१००°)$$
$$4HBO_2 = H_2O + H_2B_4O_7 \ (१६०°)$$

और अधिक गरम करने पर इसका फूला बनेगा और त्रिऑक्साइड रह जावेगा—

$$H_2B_4O_7 = H_2O + 2B_2O_3$$

इसका उपयोग ओषधि में कीटाणुनाशक चूर्ण बनाने में होता है (जिसे बोरेसिक पाउडर कहते हैं)। इससे बोरिक लोशन (पानी में घोल कर) और बोरिक आइण्टमेंट (वैसलीन या मोम में मिला कर) बनाते हैं। फल और तरकारियों के संरक्षण में भी इसका उपयोग था। पर सन् १६२५ से भोज्य पदार्थों के संरक्षण में इसका उपयोग निषिद्ध कर दिया गया है।

बोरिक ऐसिड काँच और मिट्टी के बर्तनों में लुक (glaze) के रूप में भी प्रयुक्त होता है।

मेटाबोरिक ऐसिड, HBO_2 —यह ऑर्थो बोरिक ऐसिड को १००° तक कुछ देर गरम करने पर बनता है। यह श्वेत ठोस पदार्थ है जो २००° के नीचे ही स्थायी है, और ऊपर के तापक्रम पर यह विभाजित हो जाता है। इसको यदि पानी में घोलें तो यह ऑर्थो-ऐसिड ही हो जाता है—

$$HBO_2 + H_2O = H_3BO_3$$

पायरोबोरिक ऐसिड, $H_6B_4O_9$, ऑर्थो बोरिक ऐसिड को गरम करने पर बनता है।

$$4H_3BO_3 = H_6B_4O_9 + 3H_2O$$

यदि सुहागे ($Na_2B_4O_7$) को सोडियम कार्बोनेट के साथ गरम किया जाय तो सोडियम पायरोबोरेट बनता है।

$$Na_2B_4O_7 + 2Na_2CO_3 = Na_6B_4O_9 + 2CO_2$$

पायरोबोरिक ऐसिड भी पानी में घुल कर ऑर्थो-ऐसिड ही देगा।

$$H_6B_4O_9 + 3H_2O = 4H_3BO_3$$

सोडियम मेटाबोरेट, $NaBO_2 . 4H_2O$—कास्टिक सोडा और बोरिक ऐसिड के योग से यह बनता है—

$$NaOH + H_3BO_3 = NaBO_2 + 2H_2O$$

सुहागे और कास्टिक सोडा के योग से भी बनता है—

$$2NaOH + Na_2B_4O_7 = 4NaBO_2 + H_2O$$

सुई के से इसके रवे होते हैं।

सोडियम चतु:बोरेट, सुहागा या बोरैक्स, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$—इसे सोडियम द्विबोरेट या पायरोबोरेट भी कहते हैं। इन ऐसिडों के नामकरण के संबन्ध में सब वैज्ञानिक एक मत नहीं हैं।

उत्तरी अमरीका की सूखी झीलों की भूमि में और भारतवर्ष के तिब्बतीय प्रदेश में यह पाया जाता है। इसे टिंकण कहते हैं। शुद्ध नाम टंकण है। पानी में घोल कर मणिभीकरण द्वारा इसके ठोस रवे प्राप्त कर लिये जाते हैं।

इटली के बोरिक ऐसिड को सोडा राख के साथ गरम करके भी सुहागा बनाया जाता है--

$$Na_2CO_3+4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7+6H_2O+CO_2$$

कैलसियम बोरेट और सोडियम कार्बोनेट की विनिमय प्रतिक्रिया से भी बनता है—

$$Ca_2B_6O_{11}+2Na_2CO_3 = 2CaCO_3+Na_2B_4O_7+2NaBO_2$$

जब सुहागे के सब मणिभ विलयन में से पृथक् हो आवें, और सोडियम मेटा बोरेट रह जाय तो विलयन में कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर मेटाबोरेट भी सुहागे में परिणत हो जाता है—

$$4NaBO_2+CO_2=Na_2B_4O_7+Na_2CO_3$$

साधारण सुहागा—सफलकीय सुहागा—$Na_2B_4O_7 . 10H_2O$—इसके मणिभों में पानी के १० अणु होते हैं। इसके एकानताक्ष नीरंग मणिभ होते हैं। सुहागा ठंढे पानी में कम, पर गरम पानी में अच्छी तरह घुलता है। १०० ग्राम पानी में २१·५° पर २·८ ग्राम और १००° पर ५२·३ ग्राम निर्जल सुहागा घुलता है।

सुहागे को गरम करें तो इसका पानी निकलने लगता है, और फूला बन जाता है। यह बड़ी सी सफेद फुल्ली और गरम करने पर काँच के समान पारदर्शक हो जाती है। जैसा पहले कहा जा चुका है इस सुहागे के काँच में बहुत सी धातुओं के ऑक्साइड घुल कर रंग बिरंगे काँच देते हैं। इन रंगों को देख कर ताँबे, कोबल्ट, मैंगनीज, निकेल, आदि के लवणों की पहिचान की जा सकती है।

सुहागा फुल्लिका-परीक्षण (borax bead test)—प्लैटिनम तार के सिरे पर छोटा सा छल्ला बनाओ। इसे पानी में भिगो कर सुहागे पर रक्खो। जितना सुहागा छल्ले से चिपट जाय, बुन्सन ज्वाला में उसे गरम करके फुल्लिका बनाओ। यह फुल्लिका अन्त में गल कर काँच सी पारदर्शक

हो जायगी। इस सुहागे की फुल्लिका से लवण को छूओ। फुल्लिका को ज्वाला में रक्खो। ज्वाला का बाह्यतम नीरंग भाग उपचायक या "ऑक्सीकारक" ज्वाला कहलाता है, और भीतरी भाग अपचायक या "अवकारक" ज्वाला। यह देखो कि फुल्लिका का रंग दोनों प्रकार की ज्वालाओं में रखने पर गरम स्थिति में कैसा हो जाता है और बाहर निकाल कर ठंढा करने पर रंग कैसा रह जाता है। नीचे की सारणी में ये रंग दिये जाते हैं।

यौगिक में धातु	सुहागे की फुल्लिका का रंग			
	अपचायक ज्वाला में		उपचायक ज्वाला में	
	गरम	ठंढा	गरम	ठंढा
ताँबा	नीरंग	अपारदर्शक भूरा-लाल	नीला	नील-हरा
लोहा	बोतल का हरा रंग	बोतल का हरा रंग	भूरा-पीला	पीला
क्रोमियम	हरा	हरा	पीला	पीला-हरा
निकेल	धूसर	धूसर	बैंगनी	भूरा
मैंगनीज़	गोमद	बैंगनी	नीरंग	नीरंग
कोबल्ट	नीला	नीला	नीला	नीला

सुहागे की फुल्लिका में प्रतिक्रिया इस प्रकार होती है—

सुहागा, $Na_2 B_4O_7$, गरम होने पर पारदर्शक फुल्लिका मेटाबोरेट को देता है—

$$Na_2B_4O_7 = 2NaBO_2 + B_2O_3 \text{ (पारदर्शक)}$$

यह मेटाबोरेट धातुओं के ऑक्साइडों के साथ उनके मेटाबोरेट देता है—

$$2NaBO_2 + CoO = Co(BO_2)_2 + 2Na_2O.$$

अथवा $Na_2B_4O_7 + CoO = 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2$

यह मेटाबोरेट सोडियम मेटाबोरेट में घुल कर ठोस विलयन (solid solution) देते हैं।

उपयोग—सुहागे का उपयोग चीनी मिट्टी के बर्तनों पर लुक फेरने में होता है। कम प्रसार का काँच तैयार करने में भी इसका प्रयोग होता है।

पायरेक्स काँच भी इसी की सहायता से तैयार किये जाते हैं। चश्मों के काँचों में भी इसका उपयोग है। चमड़ों की सफाई में भी सुहागा काम आता है। कागजों पर लुक फेरने में भी इसका महत्व है (१०० पौंड कैसीन

में १५ पौंड सुहागा मिला कर लुक बनाते हैं)। सुहागे के ८% विलयन में नीबू डुबोये जायँ तो सड़ने से बचे रह सकते हैं।

सोडियम परबोरेट, $NaBO_3 . 4H_2O$**—**यह परबोरिक ऐसिड का, जो मुक्तावस्था में नहीं मिलता, लवण है। ठंडे पानी में बोरिक ऐसिड असस्त (suspend) करो और इसमें सोडियम परौक्साइड डालो। विलयन को थोड़ी देर रख छोड़ने पर "परबौरेक्स" नामक लवण के मणिभ मिलेंगे। इन मणिभों पर यदि हलके अम्ल की प्रतिक्रिया की जाय तो सोडियम परबोरेट, $Na BO_3, 4H_2O$ का अवक्षेप आवेगा।

$$Na_2O_2 + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_8 + 6H_2O.$$

$$Na_2B_4O_8 + HCl + 4H_2O = NaBO_3 + NaCl + 3H_3BO_3.$$

बेराइटीज व्यवसाय का उल्लेख करते समय इस लवण का जिसे $4Na BO_2 . H_2O_2, 3H_2O$ भी लिखा जाता है, वर्णन दिया जा चुका है। बेरियम परौक्साइड और फॉसफोरिक ऐसिड के योग से जो हाइड्रोजन परौक्साइड मिलता है, वह सुहागे के साथ सोडियम परबोरेट देता है—

$$Na_2B_4O_7 + 4H_2O_2 + 2NaOH + \text{पानी}$$
$$= 4NaBO_2 . H_2O_2 . 3H_2O$$

इसमें सुहागे के क्षारीय गुण और हाइड्रोजन परौक्साइड के उपचायक गुण विद्यामान हैं। दाँतों की सफाई में इस दृष्टि से इसका विशेष उपयोग है।

बोरेट का अनुमापन—सुहागा पानी के साथ इतना उदविच्छेदित होता है कि इसका विलयन फीनोलथैलीन के साथ चटक लाल रंग देता है। बोरिक ऐसिड आयनीकृत होने पर एकभास्मिक अम्ल की तरह प्रतिक्रिया देता है। बहुत सी ग्लिसारीन छोड़ कर इसे कास्टिक सोडा से अनुमापित किया जा सकता है।

सुहागे के हलके विलयन में फीनोलथैलीन द्वारा लाल रंग लाओ। अब इसमें यदि ग्लिसरीन छोड़ी जायगी तो लाल रंग उड़ जायगा। गरम करने पर यह रंग फिर आ जाता है—(**डंस्टन विधि,** Dunstan's)।

बोरेट का परीक्षण साधारणतया इस प्रकार कर सकते हैं। सूखे बोरेट में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड मिला कर प्याली में काँच की छड़ से टारो। अब इसमें थोड़ा सा एलकोहल डाल दो। बुन्सन ज्वाला से प्याली में एलकोहल जलाओ। ज्वाला का रंग यदि किनारे पर हरा हो, तो बोरेट को

सकता है। यह रंग एथिल बोरेट, $(BOC_2H_5)_2$, के जलने पर आया है। एथिल बोरेट ज्वलनशील गैस है।

$$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH \rightleftharpoons B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O$$

बोरन के निम्न ऑक्साइड—मोयसाँ के अमणिभीय बोरन में B_4O_3 ऑक्साइड की संभावना की जाती है। मेगनीशियम बोराइड को पानी से प्रभावित करके जो विलयन मिलता है उसे शून्य में सुखा कर फिर गरम करने पर B_2O_2 बनता है, ऐसी ट्रेवर्स (Travers) की धारणा है।

मेगनीशियम बोराइड और पानी के संपर्क से जो $Mg_3B_2(OH)_6$ यौगिक बनता है—

$$Mg_3B_2 + 6H_2O = Mg_3B_2(OH)_6 + 3H_2$$

उसे कई दिन अमोनिया के संपर्क में हाइड्रोजन के वातावरण में रखने पर जो विलयन मिलता है उसे शून्य में सुखाने पर एक ऑक्साइड, B_4O_5 बनता है। यह पीला-भूरा पदार्थ है। इसी प्रकार बोरन के और भी निम्न ऑक्साइड बनते हैं।

बोरन हाइड्राइड—कार्बन, सिलिकन और जर्मेनियम के समान बोरन भी अनेक हाइड्राइड देता है। सब से पहला संतृप्त हाइड्राइड BH_3 तो संदिग्ध है। बोरन हाइड्राइड बहुधा मेगनीशियम बोराइड और ऐसिडों के योग से बनते हैं। मेगनीशियम चूर्ण को बोरन त्रिऑक्साइड के साथ गरम करने पर मेगनीशियम बोराइड बनता है।

$$6Mg + B_2O_3 = Mg_3B_2 + 3MgO$$

इस बोराइड को फॉसफोरिक ऐसिड या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से प्रतिकृत करते हैं। जो गैसें निकलती हैं, उन्हें द्रव हवा के द्वारा ठंढा किया जाता है। भिन्न भिन्न तापक्रमों पर आंशिक स्रावण करने से B_2H_6, B_4H_{10}, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$, B_5H_9, B_6H_{12} आदि अनेक हाइड्राइड प्राप्त होते हैं। B_4H_{10} का क्वथनांक १८°, और द्रवणांक–११९.७° है। B_6H_{10} का द्रवणांक –६५.१° है। B_4H_{10} शीघ्र ही विभाजित होकर B_2H_6 और हाइड्रोजन देता है। B_2H_6 को द्विबोरेन (diborane) कहते हैं। यह पानी और चिकनाई के अभाव में काफी स्थायी है।

द्विबोरेन अमोनिया के दो अणुओं से संयुक्त होकर **द्विबोरेन का द्विअमोनियेट** देता है जिसका सूत्र $B_2H_6(NH_3)_2$ है। यह यौगिक गरम करने पर एक यौगिक $B_3N_3H_6$ देता है। स्टॉक और पोलेंड (Stock and

Poland, १९२६) ने इसका नाम **बोरेज़ोल** रक्खा है और बेंज़ीन का एलेक्ट्रोनिक समावयव होने के कारण इसे अकार्बनिक बेंज़ीन भी कहते हैं।

बेंज़ीन और बोरेज़ोल में कितनी समानता है, यह नीचे दिये हुए अंकों से स्पष्ट है—

गुण	बेंज़ीन C_6H_6	बोरेज़ोल या अकार्बनिक बेंज़ीन, $B_3N_3H_6$
एलेक्ट्रोन संख्या	४२	४२
अणुभार	७८	८०
कथनांक	३ ·३° K	३२८°K
द्रवणांक	२७६°K	२७५°K
कथनांक पर घनत्व	०.८१	०.८१
पृष्ठ तनाव	३१	३१.१
परायतनिक	२०६	२०८
C-C दूरी	१·४२A⁻	—
B-N दूरी	—	१·४४ A⁻

बोरन फ्लोराइड, BF_3—यह कैलसियम फ्लोराइड, सलफ्यूरिक ऐसिड और बोरन त्रिऑक्साइड के योग से बनता है—(उसी तरह जैसे बालू, फ्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड से SiF_4)—

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F .$$

$$B_2O_3 + 3H_2F_2 = 3H_2O + 2BF .$$

बोरन को फ्लोरीन में गरम करने पर भी यह बनता है। यह नीरंग धूमवान गैस है। पानी के साथ यह बड़ी उत्सुकता से संयुक्त होती है और हाइड्रोफ्लोबोरिक ऐसिड, HBF_4, बनता है।

$$8BF_3 + 4H_2O = H_2B_2O_4 + 6HBF_4.$$

मेटा बोरिक ऐसिड

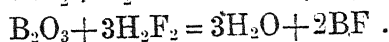
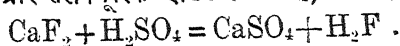
अथवा

$$4BF_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + 3HBF_4.$$

ऑर्थोबोरिक ऐसिड

(यह प्रतिक्रिया SiF_4 और पानी की प्रतिक्रिया के समान है जिसमें हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड, और सिलिसिक ऐसिड बनते हैं)

हाइड्रोफ्लोबोरिक ऐसिड का सोडियम लवण, $NaBF_4$, भी बनाया जा सकता है। यह सोडियम हाइड्रोजन फ्लोराइड और बोरिक ऐसिड से बनता है—

$$H_3BO_3 + 2NaHF_2 = NaBF_4 + NaOH + 2H_2O.$$

इन्हें सोडियम फ्लोराइड और बोरन फ्लोराइड का योगजात (additive) यौगिक मानना चाहिये।

इनमें बोरन की संयोज्यता ५ नहीं, ४ ही है।

$$BF_3 + :\ddot{F}: + Na^+ \rightarrow \left[BF_4 \right]^- + Na^+.$$

ये लवण विलयन में आयनित होने पर BF_4^- आयन देते हैं।

बोरन त्रिक्लोराइड, BCl_3—बेरवा बोरन को गरम करके क्लोरीन के संसर्ग में लाया जाय तो यह यौगिक बनता है। यह नीरंग गैस है जिसका क्वथनांक १२·५° और द्रवणांक–१०७° है, और घनत्व १·४।

यह बोरन त्रिऑक्साइड, और कोयले के मिश्रण को गरम करके क्लोरीन द्वारा प्रतिकृत करके भी बनाया जा सकता है—

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO.$$

बोरन त्रिऑक्साइड और फॉसफोरस पंचक्लोराइड को बन्द नली में १५०° तक गरम करके भी यह बनता है—

$$B_2O_3 + 3PCl_5 = 2BCl_3 + 3POCl_3.$$

पानी के संसर्ग में यह उदविच्छेदित होकर बोरिक ऐसिड देता है।

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl.$$

इसे द्रव अमोनिया में प्रवाहित करें तो –२३° पर बोरन एमाइड, $B(NH_2)_3$, और 0° पर बोरन-इमाइड, $B_2(NH)_3$ बनते हैं।

बोरन ब्रोमाइड, BBr_3—यह बोरिक ऑक्साइड, ब्रोमीन और कार्बन के संसर्ग से क्लोराइड के समान बनता है—

$$B_2O_3 + 3C + 3Br_2 = 2BBr_3 + 3CO.$$

इस नीरंग गाढ़े द्रव का द्रवणांक –४६° और क्वथनांक ९०·१°/७४० mm. है।

बोरन आयोडाइड, BI_3—यह बोरन त्रिक्लोराइड और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के योग से गरम नली में बनता है—

$$BCl_3 + 3HI = BI_3 + 3HCl.$$

इसके सफेद पत्राकार रवे होते हैं जिनका क्वथनांक २१०° और द्रवणांक ४३° है। पानी के योग से इसका भी उदविच्छेदन हो जाता है।

$$BI_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HI.$$

बोरन सलफाइड, B_2S_3 और B_2S_5—गन्धक और अमणिभीय बोरन को श्वेत ताप पर गरम करने पर B_2S_3 बनता है। तप्त बोरन ऑक्साइड और कार्बन मिश्रण पर कार्बन द्विसलफाइड की वाष्पें प्रवाहित करके भी बनाया जा सकता है।

$$2B_2O_3 + 3CS_2 + 3C = 2B_2S_3 + 6CO.$$

इसके श्वेत मणिभ सुई के आकार के होते हैं, जिनका द्रवणांक ३१०° है।

बोरन त्रिसलफाइड को गन्धक के साथ (कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर) बोरन पंचसलफाइड प्राप्त होता है जो श्वेत मणिभीय पदार्थ है। इसका द्रवणांक ३९०° है।

बोरन नाइट्राइड, B.N.—(१) जैसा पहले कहा जा चुका है, यह बोरन को नाइट्रोजन में श्वेत ताप पर गरम करने पर मिलता है। (२) दूसरी विधि इससे अच्छी यह है कि शुष्क अमोनियम क्लोराइड को पूर्णतः निर्जल सुहागे के साथ प्लैटिनम मूषा में रक्त तप्त किया जाय।

$$Na_2B_4O_7 + 4NH_4Cl = 4BN + 2NaCl + 2HCl + 7H_2O$$

अथवा

$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl = 2BN + 2NaCl + B_2O_3 + 4H_2O$$

इस प्रतिक्रिया में बने सभी पदार्थ पानी या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाते हैं, पर बोरन नाइट्राइड नहीं घुलता। इस प्रकार इसे दूसरों से अलग किया जा सकता है।

(३) बोरन जब नाइट्रिक ऑक्साइड में जलता है, तब भी बोरन नाइट्राइड बनता है।

$$5B + 3NO = 3BN + B_2O_3$$

(४) जब बोरन त्रिऑक्साइड को पोटैसियम सायनाइड या मरक्यूरिक सायनाइड के साथ तपाते हैं, तब भी नाइट्राइड बनता है—

$$B_2O_3 + 2KCN = 2BN + 3CO + K_2O$$

$$B_2O_3 + Hg(CN)_2 = 2BN + CO + CO_2 + Hg$$

यह श्वेत चूर्ण है जो तपा कर गलाया नहीं जा सकता। इस पर खनिजाम्लों, क्षारों और क्लोरीन का रक्तताप पर भी कोई प्रभाव नहीं पड़ता। पोटाश के साथ गलाये जाने पर यह विभाजित हो जाता है—

$$BN + 3KOH = K_3BO_3 + NH_3$$

बोरन नाइट्राइड पर ठंढे या गरम पानी का असर नहीं होता, पर यदि भाप के प्रवाह में गरम करें तो अमोनिया निकलती है—

$$BN + 3HOH = H_3BO_3 + NH_3$$

यह हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घुल कर अमोनियम बोरोफ़्लोराइड देता है—

$$BN + 4HF = NH_4BF_4$$

इसी प्रकार पोटैसियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर पोटैसियम सायनेट देगा—

$$BN + K_2CO_3 = KBO_2 + KCNO$$

ऐल्यूमीनियम, Al

[Aluminium]

हमारे देश में ऐल्यूमीनियम धातु का प्रचार तो इसी युग में हुआ है पर इसके यौगिक, फिटकरी, से तो परिचय बहुत पुराना है। फिटकरी पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सलफेट है। इसके मणिभ ऑक्साइड, लाल और नीलम, सदा से मूल्यवान समझे जाते रहे हैं। ऐल्यूमिना और चूने का अन्तर तो १८ वीं शताब्दी में ही स्पष्ट मालूम हो गया था, सन् १८२४ में ओरस्टेड (Oersted) ने और सन् १८२७ में वूह्लर (Wohler) ने सबसे पहले ऐल्यूमीनियम धातु तैयार की। सन् १८५४ में बुन्सन (Bunsen) और डेविल (Deville) ने गलित ऐल्यूमीनियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से शुद्ध धातु बनायी। सन् १८८६ से यह व्यापारिक मात्रा में विद्युत् विधि से तैयार की जाने लगी और तब से इसका व्यवसाय उत्तरोत्तर बढ़ता ही जा रहा है। इस युग की तैयार की गयी धातुओं में इसका उपयोग सब से अधिक है।

अयस्क—भूमि पृष्ठ पर ऐल्यूमीनियम के यौगिक बहुत पाये जाते हैं। इन यौगिकों में सबसे अधिक मात्रा ऐल्यूमीनियम सिलिकेट की है जैसे **फेल्सपार** (felspar) में यह पोटैसियम और कैलसियम सिलिकेटों के साथ पाया जाता है। इसके मुख्य अयस्क ये हैं--

क्रायोलाइट—$AlF_3 . 3NaF$ (cryolite)
बौक्साइट—$Al_2O_3 . 2H_2O$ (bauxite)
एलुनाइट—$K_2O . 3Al_2O_3 . 4SO_3 . 6H_2O$ (alunite)
ल्यूसाइट—$K_2O . Al_2O_3 . 4SiO_2$ (leusite)
कोरंडम—Al_3O_3 (corundum)
वेवेलाइट—$AlPO_4 . 2Al(OH)_3 . 9H_2O$ (wavellite)

इन सब में **बौक्साइट** (bauxite) सब से अधिक उपयोग का है। अधिकतर इसी से धातु तैयार की जाती है। हमारे देश में कटनी (ज़िला जबलपुर), बेलगांव, कपद्वंज (खैरा के निकट गुजरात में) और कुछ उड़ीसा की रियासतों में यह पाया जाता है।

बौक्साइट में Al_2O_3 (२०.२३ %), पानी (२५.४ %), और कुछ अंश टाइटेनिया (TiO_2), सिलिका (SiO_2) और फेरिक ऑक्साइड के भी होते हैं। इसका उपयोग फिटकरी बनाने में भी थोड़ा बहुत होता है। इससे घर्षक चूर्ण (abrasive) भी बनाये जाते हैं। इसका उपयोग अग्निजित अगलनीय पदार्थों के बनाने में भी होता है जिनसे भट्ठियों पर अस्तर किया जाता है। सीमेंट में भी काम आता है।

बौक्साइट से ऐल्यूमीनियम उन्हीं देशों में तैयार किया जाता है जिनमें बिजली सस्ती है। हमारे देश में बौक्साइट है तो बहुत (सन् १९३७ में ९५५८ टन जबलपुर और खैरा की खानों से निकला) पर बिजली सस्ती न होने के कारण यह विदेश भेजा जाता रहा है।

धातुकर्म—बौक्साइट से ऐल्यूमीनियम तैयार करने की विधि के तीन अंग हैं--

(१) बौक्साइट का शोधन—४ टन खनिज के लिये ८०० पौंड सोडियम कार्बोनेट, ६०० पौंड चूने का पत्थर और २½ टन कोयला चाहिये।

(२) शोधित बौक्साइट का निस्तापन—यह काम घूर्णक भट्ठी में होता है, जिससे इसका सब पानी निकल जाय।

(३) पूर्णतः निर्जल किये गये बौक्साइट का विद्युत् विधि से अपचयन। यदि आवश्यकता हो तो इस प्रकार से प्राप्त धातु का फिर संशोधन कर लिया जाता है।

(१) बौक्साइट का शोधन—हौल(Hall) की विधि—अयस्क को पहले सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाते हैं। ऐसा करने से सोडियम ऐल्यूमिनेट बनता है जो विलेय है। लोहे का ऑक्साइड और सिलिका रह जाते हैं—

$$Al_2O_3.\ 2H_2O + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + 2H_2O + CO_2$$

गले हुये मिश्रण को पानी से खलभलाते हैं, फिर विलयन को छान लेते हैं। छने विलयन में ५५° पर कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह से फिर ऐल्यूमिना अवक्षिप्त कर लेते हैं—

$$2NaAlO_2 + 3H_2O + CO_2 = Al_2O_3.\ 3H_2O + Na_2CO_3$$

इस अवक्षेप को छान कर फिर सुखा लेते हैं।

बायर (Baeyer's) विधि—इसका प्रयोग जर्मनी में होता है। बौक्साइट को ऑटोक्लेव में कास्टिक सोडा के साथ कुछ घंटे गरम करते हैं। ऐसा करने पर ऐल्यूमिना घुल जाता है, पर अन्य अशुद्धियों की तलछट रह जाती है।

$$Al_2O_3.2H_2O + 2NaOH = 2NaAlO_2 + 3H_2O$$

इसे छान लेते हैं। छने विलयन में थोड़ा सा ताज़ा अवक्षेप किया ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड डाल कर खूब खलभलाते हैं। ऐसा करने पर ऐल्यूमिनेट का उदविच्छेदन हो जाता है।

$$NaAlO_2 + 2H_2O = NaOH + Al(OH)_3$$

इसे छान लेने पर जो कास्टिक सोडा निस्यन्द में आ जाता है, उसका फिर उपयोग कर लेते हैं।

सरपेक (Seapeck's) विधि—जिस बौक्साइट में सिलिका बहुत हो, उसमें इसका उपयोग होता है। अयस्क को कोयले के मिश्रण के साथ नाइट्रोजन के प्रवाह में गरम करते हैं—

$$Al_2O_3.\ 2H_2O + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO + 2H_2O.$$

इस प्रकार जो ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड बना उसका फिर उदविच्छेदन किया जाता है—

$$2AlN + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 2NH_3$$

इस अवक्षेप को छान कर सुखा लिया जाता है।

इस प्रकार इन तीनों विधियों में से किसी का भी उपयोग करने पर शुद्ध ऐल्यूमिना ($Al_2O_3 . xH_2O$) मिल जाता है।

(२) **शुद्ध बौक्साइट का निस्तापन** (Calcination)—ऐल्यूमीनियम धातु प्राप्त करने के लिये जल से रहित बौक्साइट की आवश्यकता है। ऊपर की विधि में ऐल्यूमिना बना उसमें पानी रहता है। इसको १५००° तापक्रम पर उसी प्रकार की घूर्णक भट्ठी में, जैसी सीमेंट बनाने में प्रयोग होती है, तपाते हैं। ऐसा करने पर इसका पानी सब निकल जाता है।

चित्र ६९—ऐल्यूमीनियम विद्युत् भ्राष्ट्र

(३) **निर्जल बौक्साइट का विद्युत विच्छेदन द्वारा अपचयन**—बिलकुल सूखे निर्जल ऐल्यूमिना को गले हुये क्रायोलाइट में (सोडियम ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड, AlF_3, $3NaF$ या Na_3AlF_6 में) घोला जाता है। द्रावण भट्ठी (smelting furnace) आयताकार खुले हौज ऐसी होती है जो इस्पात की चादर की बनी रहती है। यह १२ फुट × ४ फुट × २½ फुट आकार की होती है। इसके अन्दर की तरफ अग्निजित ईंटों का अस्तर होता है, और अस्तर में ही १ फुट मोटी तह कार्बन मिश्रण की होती है। कार्बन अस्तर के पैंदे में ही ढलवाँ लोहे के छड़ बिजली की धारा लाने के लिये लगे होते हैं। भट्ठी में जो कार्बन का अस्तर है वह कैथोड (ऋणाग्र) का काम करता है। एनोड भी पेट्रोलियम या शेलतैल को जलाने पर बने कार्बन के होते हैं।

ऐल्यूमिना-क्रायोलाइट विलयन में ऐनोड डुबोये जाते हैं। बीच बीच में आवश्यकता पड़ने पर क्रायोलाइट का चूरा और छोड़ते रहते हैं। सब ऐनोड एक डंडी में बंधे होते हैं, और सब ठीक स्थान पर स्थिर रक्खे जाते हैं। तापक्रम १०००° के निकट रक्खा जाता है।

प्रतिक्रिया में ऐल्यूमिना का ऑक्सीजन ऐनोड के कार्बन से संयुक्त हो जाता है और कार्बन एकौक्साइड और द्विऑक्साइड गैसें बनती हैं। ऐल्यूमीनियम धातु हौज़ में नीचे बैठ जाती है।

हम इस प्रतिक्रिया को इस प्रकार भी समझ सकते हैं—पहले क्रायोलाइट का विद्युत् विच्छेदन होता है—

AlF_3

कैथोड पर एनोड पर

$Al \leftarrow Al^{+++} \quad 3F^{-} \rightarrow F$

धातु

ऐनोड पर जो फ्लोरीन गैस निकली वह ऐल्यूमिना से प्रतिकृत हुई—

$$2Al_2O_3 + 12F = 4AlF_3 + 3O_2$$

और ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड फिर बना। इसका फिर विद्युत्विच्छेदन हुआ, और ऐल्यूमीनियम धातु बनी। यह क्रम चलता रहा।

जो ऑक्सीजन निकला वह ऐनोड के कार्बन के साथ संयुक्त हो गया—

$$4C + 3O_2 \rightarrow 2CO + 2CO_2$$

ऐल्यूमीनियम धातु का संशोधन—संशोधक सैल में गले हुये ३ स्तर होते हैं। पहला स्तर सब से नीचे का ऐल्यूमीनियम ताँबे की मिश्रधातु का होता है। यह **ऐनोड** हुआ। बीच के स्तर में क्रायोलाइट और बेरियम फ्लोराइड गला हुआ होता है। सब से ऊपर का स्तर पिघली अशुद्ध ऐल्यूमीनियम धातु का (जिसका शोधन करना है) होता है। यह **कैथोड** हुआ। विद्युत्-विच्छेदन करने पर कैथोड का ऐल्यूमीनियम तो विलयन में चला जाता है और उतना ही शुद्ध ऐल्यूमीनियम एनोड पर जमा हो जाता है।

धातु के गुण—ऐल्यूमीनियम श्वेत धातु है। ऊपर से खुरचने पर भीतर उसमें अच्छी चमक दिखायी देती है। पर थोड़ी देर में इस पर ऑक्साइड की फिर तह जम जाती है, और यह मैली दिखायी पड़ने लगती है।

चित्र ७०—ऐल्यूमीनियम संशोधन

यह धातु काम में आने वाली अन्य धातुओं की अपेक्षा अधिक हलकी है और इसलिये हलकी मशीनों के पुर्जे बनाने में इसका उपयोग होता है। मोटर गाड़ियां और हवाई जहाजों के विशेष काम की है। यह ताप और बिजली की अच्छी चालक है। ऑक्साइड की तह जम जाने के कारण यह सोल्डर के काम की नहीं है। इसके व्यवहार में हमेशा ऑक्सीजन की धौंकनी या विद्युत् चाप का प्रयोग करते हैं।

स्वच्छ चमकता ऐल्यूमीनियम हवा में रख छोड़ने पर आरंभ में तो बहुत शीघ्र उपचित या ऑक्सीकृत होता है, पर जब इस पर ऑक्साइड की महीन सी तह जमा हो जाती है, तो फिर उपचयन या ऑक्सिकरण रुक जाता है। इस कारण हवा या ऑक्सीजन का प्रभाव ऐल्यूमीनियम पर कम ही होता है। ऐल्यूमीनियम का महीन चूरा (या रज) हवा में गरम करने पर जल उठता है और ऑक्साइड बनते समय बहुत गरमी पैदा होती है, और तेज रोशनी भी निकलती है।

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

क्लोरीन के वातावरण में गरम किये जाने पर ऐल्यूमीनियम क्लोराइड और ब्रोमीन के योग से उसी प्रकार ऐल्यूमीनियम ब्रोमाइड बनता है—

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$$
$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$$

ऐल्यूमीनियम पर पानी का प्रभाव तभी पड़ सकता है जब इसके ऊपर से ऑक्साइड की तह को दूर करने का कोई प्रबन्ध हो। अगर इस धातु की चादर या छड़ को ऊपर से खुरच डाला जाय और फिर इस पर पारा या मरक्यूरिक नाइट्रेट घोटा जाय, तो इस प्रकार जो ऐल्यूमीनियम संरस बनता है, वह ठंढे तापक्रम पर ही पानी का विच्छेदन कर देता है—

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

ऐल्यूमीनियम के बर्तनों में पानी देर तक उबालते समय जो सफेद परत सा या मैल सा आता है वह भी ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड है।

ऐल्यूमीनियम पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, और दूसरे हैलोजन ऐसिडों की प्रतिक्रिया शीघ्र होती है और हाइड्रोजन निकलता है—

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$
$$2Al + 6HBr = 2AlBr_3 + 3H_2$$

पर नाइट्रिक ऐसिड और सलफ्यूरिक ऐसिड का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर कुछ प्रभाव अवश्य होता है, और गन्धक द्विऑक्साइड निकलता है।

ऐल्यूमीनियम पर क्षारीय विलयनों का शीघ्र प्रभाव पड़ता है और ऐल्यूमिनेट बनता है, एवं हाइड्रोजन मुक्त होता है—

$$2NaOH + 2Al + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2$$

बहुत सी धातुओं के लवणों के विलयन में ऐल्यूमीनियम धातु डालने पर वे धातुएँ मुक्त हो जाती हैं और ऐल्यूमीनियम विलयन में चला जाता है—

$$3CuCl_2 + 2Al = 3Cu + 2AlCl_3$$

गोल्डश्मिट (Goldschmidt) की ऐल्यूमिनो-तापन विधि, (thermit process)—ऊँचे तापक्रम पर ऐल्यूमीनियम ऑक्सीजन से युक्त यौगिक से उग्र प्रतिक्रिया करता है। इस आधार पर तापन विधि द्वारा अनेक धातुयें तैयार की जाने लगी हैं। मान लो कि हमें क्रोमियम तैयार

करना है। क्रोमियम ऑक्साइड और ऐल्यूमीनियम के चूरे के मिश्रण को अग्निजित पदार्थ की मूषा में रखते हैं। मिश्रण में मेगनीशियम के फीते का एक सिरा दाब देते हैं। मेगनीशियम के फीते में आग लगाने पर मिश्रण के चूरे में भी आग लग जाती है और बहुत ज़ोरों की प्रतिक्रिया होती है। इतनी गरमी निकलती है कि मिश्रण

चित्र ७१—तापन सफेद धधकने लगता है।

प्रतिक्रिया $$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

जो क्रोमियम धातु बनती है, वह मूषा की पैंदी पर बैठ जाती है। ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड की कठोर तह ठंढा होने पर ऊपर जम जाती है।

फेरिक ऑक्साइड से लोहा भी इसी प्रकार बना सकते हैं—

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$$

मैंगनीज़, टंगस्टन आदि धातुओं को तैयार करने में गोल्डश्मिट की यह "ऐल्यूमिनो-तापन" (alumino-thermit) विधि बड़ी सफल हुई है।

ऐल्यूमीनियम चूर्ण, लोहे के ऑक्साइड, और इस्पात के चूरे के मिश्रण का नाम **"थर्माइट"** है। यदि इसे उपर्युक्त विधि द्वारा दाग़ा जाय तो २५००° तापक्रम पैदा होता है, और इस्पात-द्रव मिलता है। इसका उपयोग जोड़ाई में अर्थात् मुलम्मा करने में होता है।

मिश्रधातु—ऐल्यूमीनियम ब्रौंज़ (काँसा) एक प्रसिद्ध मिश्रधातु है जिसमें ३–१० प्रतिशत ऐल्यूमीनियम, और शेष ताँबा होता है। यह बहुत मजबूत होती है। समुद्र के पानी का इस पर असर नहीं होता, अतः इसका उपयोग जहाजों में होता है।

ऐल्यूमीनियम टांका या झाल (सोल्डर)—यह २·२५% ऐल्यूमीनियम, ०·७५ प्रतिशत फॉसफोर टिन, १७ % जस्ता, और ८० % टिन के योग से बनता है। यदि टाँका देकर ऐल्यूमीनियम में जुड़ाई करनी हो तो धातु के दोनों टुकड़ों को ६००° तक गरम करो, और उन पर यह ऐल्यूमीनियम टाँके का मिश्रण लगाओ, और फिर दोनों टुकड़ों को ज़ोर से दबा दो।

ऐल्यूमिना, या ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड, Al_2O_3—ऐल्यूमीनियम का यही एक ऑक्साइड निश्चय पूर्वक प्राप्त हो सका है। कोरंडम इसी का शुद्ध नीरंग मणिभ है। नीलम, लाल, टोपाज़ आदि मणिभ इसके रंगीन रूप हैं,

और मूल्यवान समझे जाते हैं। इसका एक अशुद्ध रूप **एमरी** (emery) नाम से विख्यात है जिसका चूर्ण घर्षक के रूप में प्रयुक्त होता है।

बौक्साइट आदि अयस्कों में यह ऑक्साइड जल के अणुओं से संयुक्त मिलता है। ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को तपा कर अथवा अमोनियम फिटकरी को गरम करके भी यह बनाया जा सकता है—

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O\uparrow$$

$$(NH_4)_2SO_4, Al_2(SO_4)_3, 24H_2O$$
$$= (2NH_3 + 25H_2O + 4SO_3)\uparrow + Al_2O_3$$

ऐल्यूमिना को ऑक्सी-हाइड्रोजन ज्वाला में गलाया जा सकता है, ठंढा होने पर इसमें से छोटे मणिभ पृथक् होते हैं जो **कोरंडम** ही हैं। यदि इन्हें आयरन, क्रोमियम या कोबल्ट ऑक्साइड के सूक्ष्मांशों द्वारा रंग दिया जाय तो ये नीलम और लाल बन जायँगे। (२·५% Cr_2O_3 से लाल, और १·५% Fe_3O_4 + ०·५% TiO_2 से कृत्रिम नीलम बनते हैं)।

ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड बड़ा ही स्थायी पदार्थ है। एक बार जोरों से तपा देने पर यह बड़ी कठिनता से ही हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुलता है। पर कास्टिक क्षारों के साथ आसानी से गल कर विलेय ऐल्यूमिनेट देता है—

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$$

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को गरम करने पर जो ऐल्यूमिना मिलता है उसमें पानी की अनिश्चित मात्रा रहती है—$Al_2O_3.xH_2O$

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड, $Al(OH)^3$ या $AlO(OH)$ अथवा हाइड्रस ऐल्यूमीनियम ऑक्साइड—ऐल्यूमीनियम लवण के विलयन में यदि अमोनिया का विलयन छोड़ा जाय तो हलका श्लिष्ट (जिलेटिनस) अवक्षेप आता है जो संभवतः हाइड्रौक्साइड का है—

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

ताज़ा अवक्षेप तो अम्लों में आसानी से घुल जाता है, पर पुराना पड़ने पर इसकी विलेयता कम हो जाती है।

यह कास्टिक सोडा विलयन में तो घुलता है पर अमोनिया विलयन में नहीं; घुलने पर ऐल्यूमिनेट बनता है—

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप में बहुत से रंग और श्लेष (कोलायडीय) पदार्थ अधिशोषित (adsorb) हो जाते हैं। इसलिये फिटकरी और ऐल्यूमीनियम के अन्य लवणों का उपयोग वर्णबन्धकों (mordants) की तरह किया जाता है। कपड़े को पहले ऐल्यूमीनियम लवण जैसे ऐसीटेट के हलके विलयन में तर करो, और फिर इसे अमोनिया के गरम विलयन में रक्खो। कपड़े के सूत पर ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त हो जायगा। अब इस कपड़े को किसी रंग में (जैसे मजीठ के विलयन में) डुबोयें तो कपड़े पर रंग पक्का चढ़ेगा। वर्णबन्धकों के अभाव में बहुधा रंग कच्चे रह जाते हैं जो धोने पर छूट जाते हैं।

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड की सहायता से जल-अभेद्य कपड़ा भी तैयार किया जाता है। कपड़े को पहले ऐल्यूमीनियम ऐसीटेट के विलयन में रखते हैं, और फिर इसे भाप में रखते हैं। ऐसा करने से ऐल्यूमीनियम लवण का उदविच्छेदन हो जाता है, और ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड कपड़े के छिद्रों में भर जाता है। इस प्रकार तैयार कपड़े का उपयोग बरसाती के रूप में करते हैं।

ऐल्यूमीनियम परौक्साइड, Al_2O_4—ऐल्यूमिना के अवक्षेप को ३०% कास्टिक पोटाश के विलयन में घोलो, फिर इसमें ३०% H_2O_2 का विलयन आधिक्य में डालो। ऐसा करने पर जो ऐल्यूमिना का अवक्षेप आता है, उसमें थोड़ा सा ऐल्यूमीनियम परौक्साइड भी होता है।

ऐल्यूमिनेट—यह कहा जा चुका है कि ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप कास्टिक क्षारों के विलयन में भी घुलता है, और ऐल्यूमिनेट बनते हैं। इसको इस प्रकार समझना चाहिये।

$$Al^{+++} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \text{ या } H_3AlO_3 \rightleftharpoons$$
$$H^+ + H_2AlO_3^- \rightleftharpoons H^+ + AlO_2^- + H_2O$$

इस प्रकार कास्टिक सोडा के साथ—

$$H^+ + AlO_2^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + AlO_2^- + H_2O$$
$$= NaAlO_2 + H_2O$$

सोडियम ऐल्यूमिनेट बनता है। यह Na_3AlO_3 रूप में (जैसे सोडियम ज़िंकेट, Na_2ZnO_2 होता है) नहीं पाया जाता।

$$Al \begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix} \rightleftharpoons H_2O + Al \begin{matrix} // O \\ \backslash OH \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} Al \begin{matrix} // O \\ \backslash ONa \end{matrix}$$

ऐल्यूमिनेट

ऐल्यूमिनेट को इसलिये मेटा-ऐल्यूमिनेट कहना चाहिये। ये ऐल्यूमिनेट उदविच्छेदित होकर ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड देते हैं—

$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons NaOH + Al\ (OH)_3$$
$$\rightleftharpoons Na^+ + OH^- + Al\ (OH)_3$$

इस प्रकार उन्हें ऐसिडों से अनुमापित (titrate) किया जा सकता है।

सोडियम ऐल्यूमिनेट के विलयन को यदि अमोनियम क्लोराइड के साथ गरम किया जाय तो भी ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आवेगा—

$$Na\ AlO_2 + NH_4\ Cl + H_2O = NH_3 + NaCl + Al\ (OH)_3$$

इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग प्रयोग रसायन में करते हैं।

अन्य तत्वों के भी ऐल्यूमिनेट तैयार किये जा सकते हैं। ऐल्यूमिना को कोबल्ट नाइट्रेट के साथ तपाने पर कोबल्ट ऐल्यूमिनेट बनता है जिसे थेनार्ड ब्लू (Thenard's blue) कहते हैं।

$$Co\ (NO_3)_2 + Al_2O_3 = Co\ (AlO_2)_2 + N_2O_3 + NO_2$$

प्रकृति में अनेक खनिज ऐल्यूमिनेटों के रूप में मिलते हैं। जैसे **स्पाइनल,** Mg $(AlO_2)_2$—मेगनीशियम ऐल्यूमिनेट।

ऐल्यूमीनियम आयन के सामान्य गुण—ऐल्यूमीनियम लवण पानी में घुल कर ऐल्यूमीनियम आयन देते हैं जिसकी संयोज्यता ३ है—

$$AlCl_3 \rightleftharpoons Al^{+++} + 3Cl^-$$

हलके विलयनों में, और ऐसिड के अभाव में ये लवण उदविच्छेदित भी हो जाया करते हैं और ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का या तो श्लैष विलयन मिलता है, या यह अवक्षिप्त हो जाता है—

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al\ (OH)_3 + 3HCl$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड भी साथ में अधिक पड़ा हो तो लवण का उदविच्छेदन नहीं होता।

सभी ऐल्यूमीनियम लवण अमोनिया के साथ हाइड्रौक्साइड का सफेद श्लिष (जिलेटिनीय) अवक्षेप देते हैं—

$$Al^{+++} + 3OH^{-} = Al(OH)_3 \downarrow$$

ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का विलेयता गुणनफल [Al] [OH]³ = ३·७×१०⁻¹⁵ हैं। अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में भी अमोनिया से यह अवक्षेप आ जाता है। जैसा कहा जा चुका है, यह अवक्षेप कास्टिक सोडा के आधिक्य में विलेय है, और विलयन में यदि बहुत सा अमोनियम क्लोराइड डाल कर फिर गरम किया जाय, तो अवक्षेप आ जाता है।

ऐल्यूमीनियम क्लोराइड, $AlCl_3$—ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय, और विलयन को सुखाया जाय तो ऐल्यूमीनियम क्लोराइड मिलेगा—

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

पर यह ऐल्यूमीनियम क्लोराइड सजल है। इसमें से पानी दूर करना कठिन होता है।

निर्जल ऐल्यूमीनियम क्लोराइड बनाना हो तो ऐल्यूमीनियम धातु के चूर्ण को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस के प्रवाह में गरम करना चाहिये।

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$

पर इससे भी अच्छी विधि यह है कि ऐल्यूमिना, Al_2O_3, और कार्बन के मिश्रण को क्लोरीन के प्रवाह में गरम किया जाय।

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$$

चित्र ७२—निर्जल ऐल्यूमीनियम क्लोराइड बनाना

२०००° के नीचे ऐल्यूमिना न तो अकेले कार्बन से विभाजित होता है, और न क्लोरीन से, पर दोनों के साथ प्रयोग से यह प्रतिक्रिया होती है।

निर्जल लवण सफेद ठोस पदार्थ है जिसका २००° के नीचे ऊर्ध्वपातन होता है। कम तापक्रमों पर वाष्प घनत्व यदि निकाला जाय तो उसके आधार पर ऐल्यूमीनियम क्लोराइड का अणु Al_2Cl_6 ठहरता है। इसे या तो स्वयं-संकीर्ण यौगिक (auto-complex) माना जा सकता है—

$$2AlCl_3 \rightleftharpoons Al_2Cl_6 \rightleftharpoons Al(AlCl_6)$$

या निम्न प्रकार चित्रित कर सकते हैं—

ऊँचे तापक्रमों पर और कार्बनिक विलायकों में इसका सूत्र $AlCl_3$ ही है। यह नाइट्रोबैंज़ीन के साथ एक यौगिक बनाता है जो कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है। इसका सूत्र विलयन में $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_5NO_2$ है।

निर्जल लवण और हाइड्रेट दोनों ही बहुत जलग्राही हैं। हवा में खुले छोड़ने पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का धूम निकलता है, यह हवा की आर्द्रता से उत्पन्न हुआ है—

$$2AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 6HCl$$

ऐल्यूमीनियम ब्रोमाइड, $AlBr_3$ और आयोडाइड, AlI_3—ये ऐल्यूमीनियम और ब्रोमीन अथवा ऐल्यूमीनियम और आयोडीन के योग से बनते हैं। ब्रोमाइड के वाष्प घनत्व और कार्बन द्विसलफाइड में विलयन के अनुसार इसका सूत्र Al_2Br_6 है पर नाइट्रोबैंज़ीन के विलयन में सूत्र $AlBr_3$ है। ब्रोमाइड का द्रवणांक ९३° और क्वथनांक २६३° है।

ऐल्यूमीनियम आयोडाइड के वाष्पघनत्व और विलयन के अनुसार इसका सूत्र Al_2I_6 है। इसका एक हाइड्रेट $AlI_3 \cdot 6H_2O$ है। कार्बन चतुः क्लोराइड के योग से यह कार्बन चतुः आयोडाइड, CI_4, देता है—

$$4AlI_3 + 3CCl_4 = 4AlCl_3 + CI_4$$

ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड, AlF_3—प्रकृति में जो क्रायोलाइट मिलता है वह सोडियम ऐल्यूमिनि-फ्लोराइड, Na_3AlF_6 अथवा $3NaF.AlF_3$ है। ऐल्यूमीनियम को हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के आधिक्य में घोलने पर ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड बनता है—

$$2Al + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2$$

यह कम वाष्पशील है, फिर भी पानी में बहुत कम घुलता है। यह अति-संतृप्त विलयन भी आसानी से बनाता है। कहा जाता है कि इसका हाइड्रेट, $2AlF_3 \cdot 7H_2O$, दो प्रकार का होता है—एक विलेय और दूसरा अविलेय।

ऐल्यूमीनियम फ्लोराइड हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के आधिक्य में घुल कर **हाइड्रोफ्लो ऐल्यूमिनिक ऐसिड,** H_3AlF_6, बनाता है।

$$3HF + AlF_3 = H_3AlF_6$$

क्रायोलाइट इसी का सोडियम लवण, Na_3AlF_6, है।

ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड, AlN—७४०° पर ऐल्यूमीनियम नाइट्रोजन से संयुक्त होकर नाइट्राइड देता है। इसके या तो छोटे पीले रवे होते हैं या यह धूसर रंग का चूर्ण होता है। नाइट्रोजन के प्रवाह में बौक्साइट और कोयले के मिश्रण को १६००° तक गरम करके भी बनाया जा सकता है—

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$$

कार्बन की नली में २०२०° तक गरम करने पर यह नाइट्राइड नीरंग षष्ठतलीय सुई के आकार के रवे देता है। गरम हलके क्षार के विलयन के साथ यह विभाजित होकर अमोनिया देता है—

$$AlN + 3H_2O = Al_2O_3 + 2NH_3$$

सरपेक (Serpek) विधिमें इसी प्रकार वायु के नाइट्रोजन का निग्रहण (fixation) किया जाता था।

ऐल्यूमीनियम नाइट्रेट, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$—यह ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर अथवा लेड नाइट्रेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के योग से बनता है।

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Pb(NO_3)_2 = 2Al(NO_3)_3 + 3PbSO_4 \downarrow$$

लेड सलफेट के अवक्षेप को छान कर अलग कर देते हैं। ऐल्यूमीनियम नाइट्रेट का विलयन वर्ण बन्धकों के रूप में होता है।

ऐल्यूमीनियम ऐसीटेट, $Al(CH_3COO)_3$—यह लेड ऐसीटेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के योग से बनता है—

$$3Pb(CH_3COO)_2 + Al_2(SO_4)_3 = 2Al(CH_3COO)_3 + 3PbSO_4 \downarrow$$

छान कर लेड सलफेट को अलग कर देते हैं, और विलयन को सुखा कर ऐल्यूमीनियम ऐसीटेट प्राप्त करते हैं।

ऐल्यूमीनियम कार्बाइड, $Al_4 C_3$—ऐल्यूमिना और कार्बन को विद्युत् भट्टी में बहुत ही ऊँचे तापक्रम पर गरम करने पर यह बनता है—

$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO$$

यह पीला चूर्ण है। पानी के साथ विभाजित होकर मेथेन देता है।

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

ऐल्यूमीनियम कार्बोनेट नहीं पाया जाता।

ऐल्यूमीनियम सलफाइड, $Al_2 S_3$—यह ऐल्यूमीनियम और गन्धक के योग से बनता है। ऐल्यूमिना और कोयले के मिश्रण को गरम करके उस पर गन्धक की वाष्पें प्रवाहित करके भी बनाया जा सकता है—

$$Al_2O_3 + 3C + 3S = Al_2S_3 + 3CO$$

पानी के योग से यह तत्काल हाइड्रोजन सलफाइड देता है—

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

यह अमोनियम सलफाइड और ऐल्यूमीनियम लवणों के योग से नहीं बनता।

ऐल्यूमीनियम सलफेट, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$—यह बौक्साइट पर सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से अथवा चीनी मिट्टी या केओलिन (ऐल्यूमीनियम सिलिकेट) पर सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$Al_2Si_2O_7 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 2SiO_2 \downarrow$$

प्रतिक्रिया पूरी होने पर विलयन को छान लेते हैं। विलयन को सुखाने पर जो मणिभ बनते हैं उनमें १८ अणु पानी होता है। पानी में फिर घोल कर ऐलकोहल डाल कर यह सल्फेट शुद्ध रूप में मिल सकता है। बौक्साइट में यदि लोहा हो तो यह भी साथ में चला आता है। इसे आरंभ में ही अपचित कर लेना चाहिये (हाइड्रोजन सलफाइड से)। अब यदि ऐल्यूमीनियम सलफेट का मणिभीकरण किया जाय तो केवल इसी के मणिभ आवेंगे।

ऐल्यूमीनियम और आयरन सल्फेट के अशुद्ध मिश्रण को "ऐल्यूमिनो-फेरिक" कहते हैं। इसका उपयोग गन्दे नालों के पानी को साफ करने में किया जाता है।

यदि ऐल्यूमीनियम सलफेट के विलयन में ऐल्यूमीनियम हाइड्रौक्साइड का ताज़ा अवक्षेप घोला जाय तो भास्मिक ऐल्यूमीनियम सलफेट मिलता है—$Al_2O_3 \cdot 2SO_3 + H_2O$

फिटकरियां (Alum)—हमारी साधारण फिटकरी तो पोटाश फिटकरी है—पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सलफेट, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$। पर ऐलम नाम सबसे पहले अमोनियम सलफेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के द्विगुण लवण-$(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, को दिया गया था। यह ऐलम शेल (alum shale) से तैयार किया गया था। ऐलम शेल लोहमाक्षिक, FeS_2 और ऐल्यूमीनियम सिलिकेट के योग से बना हुआ पदार्थ है। यह जारण (roast) किये जाने पर ऐल्यूमीनियम सलफेट में परिणत हो जाता है। जारित शेल को पानी के साथ खलभलाते हैं, और जो विलयन बनता है उसे उबालते हैं। इसमें फिर अमोनियम सलफेट या पोटैसियम सलफेट डाल कर मणिभ जाते जाते हैं। ऐसा करने पर अमोनियम फिटकरी या पोटाश फिटकरी के मणिभ मिल जाते हैं—

ऐलम शेल
FeS_2, Al सिलिकेट

↓ जारण

$Al_2(SO_4)_3$

| पानी

$Al_2(SO_4)_3$ का विलयन

| K_2SO_4

पोटाश फिटकरी
$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

पोटाश फिटकरी ऐलुनाइट, (alunite) या ऐलम पत्थर, $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.4Al(OH)_3$ से भी बनायी जाती है। ईंधन जला कर इसका जारण करते हैं, फिर हवा में खुला छोड़ देते हैं, फिर पानी के साथ खलभलाते हैं। विलयन को छान कर उड़ाते हैं। इस प्रकार जो मणिभ बनते हैं वे पोटाश फिटकरी के हैं। इस विधि में थोड़ा सा ऐल्यूमीनियम तपने पर अविलेय ऐल्यूमिना हो जाता है।

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3.4Al(OH)_3 \rightarrow K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3$$

पर यदि ऐलुनाइट को जारण से पूर्व सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ निस्तप्त किया जाय तो सब ऐल्यूमीनियम का सलफेट बन जाता है—

$$K_2SO_4 + Al_2 (SO_4)_3 + 4Al(OH)_3 + 6H_2SO_4$$
$$= K_2SO_4 + 3Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O$$

अब कुछ पोटैसियम सलफेट ऊपर से और मिला कर मणिभीकरण कर लिया जाता है। पूरे ऐल्यूमीनियम की इस प्रकार फिटकरी बन जाती है।

आजकल तो अधिकांश फिटकरी बौक्साइट से प्राप्त ऐल्यूमीनियम सलफेट से तैयार की जाती है।

फिटकरी के अष्टफलकीय नीरंग मणिभ होते हैं। ये मणिभ बहुत बड़े भी बनायें जा सकते हैं। ये न तो जलग्राही हैं और न पुष्पण ही प्रकट करते हैं। इनमें कटु तीक्ष्ण मिठास होती है। यह ठंडे पानी में तो अधिक नहीं, पर गरम पानी में बहुत घुलते हैं—

तापक्रम	०°	२०°	४०°	६०°	८०°	१००°
१०० ग्राम पानी में विलेयता	३·९	१५·१	३०·९	६६·६	१३४·५	३५७·५

९२·५° तक गरम करने पर फिटकरी स्वयं अपने पानी में घुल जाती है, और अधिक गरम करके इसका फूला बनाया जाता है, जिसका प्रयोग आँख उठने पर किया जाता है। फिटकरी का प्रयोग वर्णबन्धकों (mordant) में किया जाता है। कटे हुए स्थान पर से खून का प्रवाह रोकने में यह सहायता देती है क्योंकि रुधिर का स्कन्धन हो जाता है।

भारतवर्ष में कालाबाग में फिटकरी विशेष बनायी जाती है। नमक के पहाड़, साल्टरेंज, में ऐलम शेल पायी जाती है। बंगाल केमिकल्स, कलकत्ता भी फिटकरी बनाता है। इस कारखाने में मध्यप्रान्त के बौक्साइट का प्रयोग होता है।

सोडा फिटकरी, $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$—यह पोटाश फिटकरी के समान है। पर पानी में उससे भी अधिक विलेय है, ४५° पर सोडियम सलफेट का संतृप्त विलयन बनाओ, और हिसाब लगा कर उचित मात्रा ऐल्यूमीनियम सलफेट की मिलाओ। पानी कम ही छोड़ो, गरम करके फिर ठंडा करो। यह फिटकरी भी लगभग उन्हीं कामों में प्रयुक्त होती है जिनमें पोटाश फिटकरी।

अमोनियम फिटकरी, $(NH_4)_2 SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$— जैसा ऊपर कहा जा चुका है, यह अमोनियम सलफेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के योग से बनती है। इसके गरम करने पर शुद्ध ऐल्यूमिना बच रहता है क्योंकि शेष सब पदार्थ वाष्पशील हैं—

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 24H_2O = (NH_4)_2SO_4 \uparrow + 24H_2O \uparrow + 3SO_3 \uparrow + Al_2O_3$$

रजत फिटकरी—$Al_2(SO_4)_3 \cdot Ag_2SO_4 \cdot 24H_2O$—यह सिलवर सलफेट और ऐल्यूमीनियम सलफेट के योग से बनती है।

रुबीडियम फिटकरी—$Rb_2 SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, और **सीज़ियम फिटकरी,** $Cs_2 SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$—ये दोनों सापेक्षतः कम विलेय हैं। सलफेटों के परस्पर योग से बनती हैं। रुबीडियम फिटकरी १·८१% विलेय है और सीज़ियम फिटकरी ०·४६% (१०० ग्राम पानी में)।

बिना ऐल्यूमीनियम वाली फिटकरियाँ—रसायन में फिटकरी या ऐलम (alum) शब्द अब बड़ा व्यापक हो गया है। किन्हीं भी दो सलफेटों के द्विगुण लवणों को जिसके अणु में पानी के २४ अणु हों, **फिटकरी** कहते हैं।

क्रोम फिटकरी—$K_2 SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

फेरिक फिटकरी—$(NH_4)_2 SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

मैंगनिक फिटकरी—$K_2 SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

इन सब फिटकरियों में ऐल्यूमीनियम नहीं है। परस्पर उचित सलफेटों के योग से ये बनती हैं। फेरस अमोनियम सलफेट, $FeSO_4.(NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$, **मोर लवण** (Mohr's salt), को फिटकरी नहीं कहते क्योंकि इसमें ६ ही अणु पानी है।

फिटकरियों का सामान्य सूत्र अतः यह है—

$$र_2 SO_4 \cdot य_2 (SO_4)_3, 24H_2O$$

इसमें र की संयोज्यता एक है जैसे Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl (अस), हाइड्रौक्सिलेमिन मूल आदि।

य की संयोज्यता ३ होनी चाहिये जैसे Al, Fe (इक), Cr (इक), Mn (इक), In (इक), Tl (इक), Co (इक) आदि।

जैसे सलफेटों की फिटकरियाँ होती हैं, वैसे ही सेलेनेटों की भी फिटकरियाँ होती हैं। सब फिटकरियों के मणिभ आकार एक से ही होते हैं, और सब अनुपातों में वे मिश्रित मणिभ देती हैं।

ऐल्यूमीनियम सिलिकेट—अनेक खनिजों में ऐल्यूमीनियम तत्त्व सिलिकेटों के रूप में पाया जाता है जैसे **ऑर्थोक्लेज़** (orthoclase) या **फेल्सपार** (felspar) जो पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट, $KAlSi_3O_8$ अथवा $K_2O \cdot Al_2O_3.6SiO_2$ है, **मस्कोवाइट, माइका** (mica) अर्थात् **अभ्रक** भी पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट और लोहा या मेगनीशियम सिलिकेट के मिश्रण का यौगिक होता है। **केओलिन मिट्टी** $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ है। **टोपाज** (topaz), $Al_2SiO_4F_2$ और **नोबेल गार्नेट** (nobel garnet) $(MgFe)_3Al_2Si_3O_{12}$ है। **जिओलाइट या परम्यूटाइट** (permutite) जिसका उल्लेख पानी के शोधन में किया जा चुका है, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$ है।

अभ्रक या मस्कोवाइट (Muscovite)—गत चालीस वर्षों से भारतवर्ष में अभ्रक का व्यापार बहुत बढ़ गया है। यहाँ से यह यूरोप और अमरीका भेजा जाता है। अभ्रक के पत्र स्टोव, भट्टियों की खिड़कियों, और बिजली के अनेक सामानों में काम आने लगे हैं। भारतवर्ष में अभ्रक की मुख्य खानें हज़ारीबाग (बिहार) और नेलोर (मद्रास) में हैं, ट्रावनकोर, मैसूर और अजमेर में भी यह पाया जाता है। सन् १९३२ में भारतवर्ष में ३२७१३ हंडरवेट अभ्रक निकला जिसमें से आधे के लगभग हजारीबाग का ही था। अभ्रक में ४६% SiO_2, ३७% Al_2O_3, ९% K_2O और शेष Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, आदि के सूक्ष्म अंश होते हैं।

लाजावर्त्त, लाजवर्द या लेपिस लेजुली (Lapis lazuli)—यह एक दुष्प्राप्य खनिज है जिसका रंग सुन्दर नीला होता है। यह वैसे तो सोडियम ऐल्यूमीनियम सिलिकेट है जिसमें कुछ गन्धक भी युक्त रहता है। बदख़शां का लाज़वर्द हमारे देश में विख्यात है। बर्मा के लाल पाने के केन्द्र मोगोक में भी नीले रंग से लेकर बैंगनी रंग तक के लाज़वर्द पाये गये हैं।

कृत्रिम लाजावर्त्त या अल्ट्रामेरीन (Ultramarine)—अनेक रंगों के लाजवर्द कृत्रिम विधि से बनाये जाने लगे हैं। इनका उपयोग वर्णकों के रूप में होता है। यह बहुधा चीनी मिट्टी, सोडियम सलफेट, सोडा, कार्बन

और गन्धक के मिश्रण को रक्ततप्त करके बनाये जाते हैं। प्रतिक्रिया में सबसे पहले सफ़ेद लाजावर्त्त बनता है जो $Na_7Al_3Si_3S_2O_{12}$ है। हवा में यह फिर हरा लाजावर्त्त हो जाता है जो $Na_5Al_3Si_3S_2O_{12}$ है। कुछ और गन्धक मिला कर अधिक हवा में गरम करने पर यह नीले रंग का लाजावर्त्त $Na_4Al_3Si_3S_2O_{12}$ बन जाता है। इस नीले लाजावर्त्त को यदि शुष्क क्लोरीन में गरम करें तो यह बैंजनी रंग का पड़ जाता है। इन सबका उपयोग पेंटों में करते हैं। क्लोरीन के स्थान में नाइट्रिक ऑक्साइड का भी उपयोग कर सकते हैं।

इन लाजवार्त्तों के भिन्न-भिन्न रंग संभवतः कोलायडीय (श्लैष) गन्धक के कारण हैं, पर निश्चय पूर्वक नहीं कहा जा सकता। लाजावर्त्तों पर क्षारों का प्रभाव नहीं पड़ता, पर ऐसिडों के संसर्ग से ये शीघ्र विभाजित हो जाते हैं, और हाइड्रोजन सलफाइड निकलता है। इसके निकलने के बाद सफेद लुआबदार पदार्थ रह जाता है। सिलवर नाइट्रेट के संसर्ग से सोडियम के स्थान में चाँदी स्थापित की जा सकती है। रजत लाजावर्त्त भूरे रंगका $Ag_2Al_3Si_3S_2O_{12}$ है। इससे पोटैसियम और लीथियम लाजावर्त्त भी तैयार कर सकते हैं।

चीनी मिट्टी का व्यवसाय—ईस्ट इंडिया कम्पनी के समय में १८३६ में फतेहगढ़ (फरुखाबाद) में चीनी मिट्टी का एक कारखाना खुला। सन् १८६० में भागलपुर, बिहार के पटरघट्टा में दूसरा कारखाना खुला। इस शताब्दी के आरम्भ से ही बंगाल पोटरीज़ लिमिटेड कलकत्ता ने चीनी मिट्टी के प्याले और तश्तरियाँ बनानी आरम्भ कीं। आजकल ग्वालियर में भी चाय के बर्तन बनने लगे हैं। दिल्ली के निकट कसुमपुर से केओलिन मिट्टी इसके कारखाने में आती है। सन् १९३२ में १८१५६ टन चीनी मिट्टी हमारे देश में बनी जिसमें से २७% जबलपुर से, २५% बिहार उड़ीसा से, १५·३% मैसूर से, १४·८% बर्दवान से, शेष अन्य स्थानों से।

चीनी मिट्टी जलयुक्त ऐल्यूमीनियम सिलिकेट है। कहा जाता है कि १२०० वर्ष पूर्व चीन देश में इसका आविष्कार हुआ था। यूरोप में १४४८ में यह पहली बार पहुँची। सन् १७०९ में सैक्सनी के कारीगर शिर्नहौस (Tschirnhaus) और उसके सहायक बौटिगर (Bottiger) ने इसका एक कारखाना खोला। तब से यूरोप में इसका प्रचार बढ़ गया।

केओलिन मिट्टी से चीनी मिट्टी तक पहुंचने में क्या प्रतिक्रियायें होती हैं, यह इस प्रकार चित्रित किया जा सकता है—

शुद्ध मिट्टी केओलिन

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

| गरम करने पर

पानी निकलता है और कोलायड (श्लैष) का स्कन्धन

| ५००° पर विभाजन

$Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$

| ८००°

ऐल्यूमिना में संकोचन

| १५००°

ऐल्यूमीनियम सिलिकेट

$Al_2O_3 \cdot SiO_2$

| १६४०°

नरम पड़ता है

| १७५०°

गल कर भूरा या धूसर गाढ़ा द्रव

जिसके बर्त्तन ढाले जाते हैं।

इस मिट्टी में लोहे के ऑक्साइडों के कारण रंग रहता है। इसे अलग करने की अनेक विधियाँ प्रचलित हैं जो यहाँ नहीं दी जा सकतीं।

चीनी मिट्टी के बर्तन बनाने की सम्पूर्ण विधि के निम्न मुख्य अंग हैं--(१) केओलिन मिट्टी को अच्छी तरह धो कर साफ करते हैं। (२) फिर इसमें कुछ और मिट्टियाँ मिला कर गूँधते हैं, (३) फिर बर्त्तन को चाक पर या साँचों में ढालते हैं। (४) कच्चे बर्तनों को सुखाते हैं, (५) भट्टों में पकाते हैं। (६) फिर इन पर लुक फेरते हैं और (७) अन्त में इच्छानुसार इन पर रंग देते हैं।

भट्टों में पके बर्तन बिसकिट की तरह छेददार होते हैं। इसलिये इन पर लुक फेरना (glaze) आवश्यक होता है। यदि लुक न फेरा जाय, तो पानी इसके छेदों में घुस कर दूसरी ओर रिस आवेगा। लुकों में सिलिका, ऐल्यूमिना और कम से कम कोई एक क्षारधातु या पार्थिव क्षार धातु होती है। किसी किसी में लेड ऑक्साइड और बोरिक ऐसिड भी होता है। लुक को एक प्रकार का काँच समझना चाहिये जो आसानी से गल कर छेदों में बैठ जाता है, और छेद बन्द कर देता है।

लोहे के ऑक्साइड से बर्तनों पर लाल रंग आता है, तांबे के ऑक्साइड से हरा, क्रोमियम लवणों से हरा, कोबल्ट से नीला, मैंगनीज से भूरा या बैंजनी और टाइटेनियम ऑक्साइड से हलका पीला रंग बर्तनों में आता है।

गैलियम, Ga

[Gallium]

अपने आवर्त्त संविभाग के रिक्त स्थानों की आलोचना करते समय मैंडलीफ ने गैलियम के अस्तित्व की घोषणा की थी और उसके गुणों का भी अनुमान लगाया था। सन् १८७५ में लेकॉक डि बॉयबोड्रां (Lecoq de Boisbaudran) ने ज़िंक ब्लैण्ड में इसका स्पेक्ट्रम की रेखाओं द्वारा पता लगाया। आजकल भी अधिकांश गैलियम जस्ते के खनिजों के बचे अंश से निकाला जाता है। खनिज को अम्लराज में घोलते हैं और फिर इसमें जस्ता डालने पर गैलियम लवण अवक्षिप्त हो जाता है। गैलियम लवणों के विद्युत् विच्छेदन से गैलियम धातु मिलती है। यह चांदी की तरह श्वेत होती है। यह घनवर्धनीय और तन्य भी है। पिघला गैलियम पारे का ऐसा दीखता है। ठंडे तापक्रम पर यह पानी को विभाजित नहीं करता, पर उबालने पर ज़ोरों से प्रतिक्रिया होती है। रक्तताप पर यह हवा में जलता है। यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और कास्टिक सोडा दोनों में विलेय है।

$$6NaOH + 2Ga = 2Ga(ONa)_3 + 3H_2.$$

अमोनिया में भी धीरे धीरे घुलता है। हलके नाइट्रिक ऐसिड का ठंडे में असर कम होता है, गरम करने पर कुछ कुछ अम्लराज में अच्छी तरह घुलता है। यह क्लोरीन के साथ शीघ्रता से, ब्रोमीन के साथ धीरे धीरे और आयोडीन के साथ गरम किये जाने पर संयुक्त होता है। गैलियम ऐल्यूमीनियम के साथ मिश्र धातु (alloy) बनाता है।

गैलियम के यौगिक ऐल्यूमीनियम के यौगिकों से मिलते जुलते हैं।

गैलियम हाइड्रौक्साइड या नाइट्रेट को गरम करके **गैलियम ऑक्साइड**, Ga_2O_3, बनाया जाता है। गैलियम क्लोराइड के विलयन में अमोनिया डालने में **गैलियम हाइड्रौक्साइड**, $Ga(OH)_3$, का लुआबदार अवक्षेप आता है। यह कास्टिक क्षारों में अधिक विलेय है, और ताज़ा अवक्षेप अमोनिया के आधिक्य में भी घुलता है। गन्धक की वाष्प और गैलियम धातु के योग से १३००° पर **गैलियम सलफाइड**, Ga_2S_3, बनता है जो

पीला मणिभीय पदार्थ है। यह अम्लों और क्षारों में विलेय है। गैलियम क्लोराइड, यूरिआ और अमोनियम सलफेट के योग से **भास्मिक गैलियम सलफेट** का अवक्षेप आता है। १०००° पर अमोनिया और गैलियम धातु के योग से **गैलियम नाइट्राइड**, GaN, बनाता है। गैलियम ऑक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर गैलियम नाइट्रेट, $Ga(NO_3)_3$, बनता है। गैलियम धातु और HCl या क्लोरीन के योग से **गैलिक क्लोराइड**, $GaCl_3$, बनता है जो रवेदार जलग्राही पदार्थ है। गैलियम और गैलिक क्लोराइड के योग से **गैलियम द्विक्लोराइड**, $GaCl_2$, भी बनता है।

ज़िंक द्विमेथिल, $Zn(CH_3)_2$, और गैलिक क्लोराइड के योग से त्रिमेथिल गैलियम, $Ga(CH_3)_3$, भी बनता है—

$$2GaCl_3+3Zn(CH_3)_2 = 3ZnCl_2+2Ga(CH_3)_3$$

क्षारतत्वों के फ्लोराइडों के साथ गैलियम के संकीर्ण फ्लोराइड, जैसे $3LiF \cdot GaF_3$ या $2KF \cdot GaF_3 \cdot H_2O$ आदि बनते हैं।

इंडियम, In

[Indium]

सन् १८६३ में राइख और रिक्टर (Reich and Richter) ने जस्ते के सलफाइड का परीक्षण करते समय स्फुल्लिंग (spark) स्पैक्ट्रम में दो नीली रेखायें इस नये तत्व की देखीं। ये व्यक्ति इंडियम तत्त्व को पृथक् करने में भी सफल हुये। इस नये तत्त्व का नाम इंडियम रक्खा गया क्योंकि स्पैक्ट्रम में इसकी रेखाओं का रंग इंडिगो ब्लू (नील रंग सा) था। सन् १९२४ तक तो संसार में केवल एक ग्राम इंडियम धातु तैयार की गई थी, पर अब तो कई स्थलों पर इण्डियम का पता चल गया है। यह स्फेलराइट, फ्रैंकलिनाइट, स्मिथसोनाइट आदि खनिजों में ०·१-०·२ प्रतिशत तक है। ज़िंक ब्लैंड के साथ भी बहुधा मिलता है। विलियम मरे ने एक स्थल पर इण्डियम खनिज का एक अच्छा स्थान देखा। १९२४-३४ के बीच में १००० किलोग्राम इण्डियम तैयार किया गया।

राइख और रिक्टर की विधि में ज़िंक ब्लैंड को नाइट्रिक ऐसिड में घोला गया और हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा भारी धातुयें अवक्षिप्त करली गयीं। छान कर निःस्यन्द (छने द्रव) में अमोनिया विलयन मिलाने पर इण्डियम का अवक्षेप मिला।

इण्डियम ऑक्साइड को हाइड्रोजन या कार्बन के साथ गरम करने पर इण्डियम धातु मिलती है। इसके अम्लीय विलयन में जस्ता डालने पर भी इण्डियम धातु अवक्षिप्त होती है। पिरिडिन की उपस्थिति में इण्डियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन द्वारा भी यह धातु मिलती है। इण्डियम धातु सीसे से मृदु, घनवर्धनीय और तन्य है। यह उबलते पानी पर भी असर नहीं करती। साधारण तापक्रम पर यह हवा में स्थायी है, पर गरम करने पर नीली ज्वाला के साथ जल कर **ऑक्साइड**, In_2O_3, देती है। यह कार्बन-धात्विक यौगिक भी आसानी से बनाती है। यह हलके अम्लों के योग से हाइड्रोजन देती है। गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गन्धक द्विऑक्साइड देती है। नाइट्रिक ऐसिड के साथ नाइट्रिक ऑक्साइड और अमोनिया दोनों देती है। यह ऑक्ज़ेलिक ऐसिड में भी घुलती है, पर ऐसीटिक में नहीं कास्टिक-क्षारों की इस पर प्रतिक्रिया नहीं होती। CO_2 के वातावरण में ५६०° तक गरम करने पर In_2O_3 और CO बनते हैं।

इण्डियम के यौगिक गैलियम के समान हैं, पर इनमें भास्मिकता अधिक है। इसके तीन ऑक्साइड, InO, In_2O_3 और In_3O_4, मिलते हैं। इण्डियम नाइट्रेट, कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड को तपाने पर In_2O_3 बनता है। इस त्रिऑक्साइड को हाइड्रोजन में गरम करने पर InO मिलता है। In_2O_3 को ८५° के ऊपर गरम करने पर In_3O_4 मिलता है।

इण्डियम लवणों के विलयन में अमोनिया छोड़ने पर **हाइड्रौक्साइड**, $In(OH)_3$, का अवक्षेप मिलता है। यह कास्टिक सोडा के आधिक्य में विलेय है, पर उबालने पर उदविच्छेदित होकर फिर अवक्षेप देता है।

इण्डियम को नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर **इण्डियम नाइट्रेट**, $In(NO_3)_3$, बनता है। **इण्डियम त्रिक्लोराइड**, $InCl_3$, धातु और क्लोरीन के आधिक्य से बनता है। इस त्रिक्लोराइड को हाइड्रोजन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रवाह में गरम करने से द्विक्लोराइड; $InCl_2$, प्राप्त होता है। इसी प्रकार ब्रोमाइड और आयोडाइड भी बनते हैं। इण्डियम और नाइट्रोजन के योग से क्षीण दाब पर नाइट्राइड, InN, बनता है। यह हलके अम्लों के संसर्ग से अमोनिया देता है। **इंडियम सलफेट**, $In_2(SO_4)_3$, सामान्य विधियों से बनाया जाता है। यह अत्यन्त जलग्राही श्वेत पदार्थ है। यह फिटकरियां भी देता है। **इण्डियम त्रिफेनिल**, $In(C_6H_5)_3$, इण्डियम को पारद द्विफेनिल, $Hg(C_6H_5)_2$, के योग -

से बनाया गया है। इसी प्रकार पारद द्विमेथिल के योग से इण्डियम त्रि-मेथिल, In (CH_3)$_3$, बनाया गया है।

थैलियम, Tl

[Thallium]

मार्च १८६१ में क्रूक्स (Crookes) कुछ सेलीनियम अवशेषों की परीक्षा कर रहा था। उसे आशा थी, कि इनमें उसे टेल्यूरियम मिलेगा। जब टेल्यूरियम न मिला तो उसने स्पैक्ट्रोस्कोप से इसकी परीक्षा की। ऐसा करने पर उसे एक हरी रेखा मिली। इसके आधार पर उसने नये तत्त्व का नाम थैलियम रक्खा। दूसरे ही वर्ष मई १८६२ में फ्रांस में लामी (Lamy) ने भी लेड-चैम्बर के भंडार से काफ़ी मात्रा में थैलियम धातु प्राप्त थी, और इसके भौतिक और रासायनिक गुणों का निरीक्षण किया।

क्रूकेसाइट, (CuTlAg)$_2$ Se में १६–१९ प्रतिशत थैलियम है, **लोरेंडाइट,** Tl As S_2 में ५६ प्रतिशत थैलियम है, और भी कुछ खनिजों में यह पाया जाता है। यह खनिज कुछ कम ही मिलते हैं। थैलियम सलफाइड आर्सीनियस और लेड सलफाइडों में विलेय हैं, अतः थैलियम इन पदार्थों के खनिजों में मिश्रित भी बहुत पाया जाता है।

खनिज को पीस कर अम्लराज में घोला जाता है, और इसमें से लेड, बिसमथ पृथक् करके हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा Tl, Cd, Hg के सलफाइड अवक्षिप्त किये जाते हैं। इन तीनों सलफाइडों में से थैलियम सलफाइड बहुत हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में विलेय है, इस प्रकार इसे अलग कर लेते हैं।

थैलस क्लोराइड को सोडियम कार्बोनेट और पोटैसियम सायनाइड के साथ गलाकर थैलियम धातु बनायी जा सकती है। थैलस सलफेट या कार्बोनेट के विद्युत्विच्छेदन से भी इसे प्राप्त कर सकते हैं। थैलियम धातु नीलापन लिये हुए श्वेत धातु है। यह बहुत नरम है और काग़ज़ पर काला अक्षर लिख सकती है। हवा में यह धीरे धीरे पृष्ठ पर उपचित होती है। १००° पर शीघ्र थैलस ऑक्साइड, Tl_2O, बनता है, पर रक्तताप पर हवा में यह धातु थैलिक ऑक्साइड Tl_2O_3 देती है। ऑक्सीजन से मुक्त पानी का इस पर कोई असर नहीं होता, अतः यह वायु रहित पानी में सुरक्षित रक्खी जा सकती है। यह हैलोजन, गन्धक, सेलीनियम, टेल्यूरियम, फॉसफोरस, आर्सेनिक और एण्टीमनी से सीधे संयुक्त हो सकती है। हलके

नाइट्रिक ऐसिड में थैलियम शीघ्र घुलता है, और हाइड्रोजन गैस निकलती है। पर सलफ्यूरिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में थैलियम धीरे धीरे घुलता है। थैलियम अनेक धातुओं के साथ मिश्रधातु देता है।

थैलियम के यौगिक। थैलस और थैलिक होते हैं जिन में संयोज्यता १ और ३ है। विलेय थैलस यौगिक सोडियम यौगिक के समान हैं और कुछ अविलेय थैलस यौगिक सीसे के यौगिकों के समान। थैलिक यौगिक लोहे और ऐल्यूमीनियम योगिकों के समान हैं। थैलस यौगिक पोटैसियम परमैंगनेट, परसलफेट, और क्लोरीन या ब्रोमीन के समान उपचायक रसों से प्रतिकृत होकर थैलिक बन जाते हैं। थैलिक यौगिक स्टैनस क्लोराइड, फेरस सलफेट, आर्सेनाइट या सलफाइट के योग से थैलस बन जाते हैं। थैलस और थैलिक लवण परस्पर मिल कर संकीर्ण यौगिक जैसे $TlCl_3.3TlCl$, और थैलस थैलिक फिटकरी $Tl_2SO_4.\ Tl_2(SO_4)_3.\ 24H_2O$, भी बनाते हैं, यह विचित्रता है।

थैलस लवण—निम्न तापक्रम पर उपचित होकर थैलियम **थैलस ऑक्साइड** Tl_2O देता है। इसे थैलस हाइड्रौक्साइड को गरम करके भी बना सकते हैं। थैलस सलफेट और बेराइटा जल के योग से **थैलस हाइड्रौक्साइड** बनता है। थैलस ऑक्साइड या कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से थैलस क्लोराइड और इसी प्रकार अन्य हैलाइड भी बनते हैं। थैलस क्लोराइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में कम घुलता है, पर अमोनिया में बिलकुल नहीं। कुछ द्विगुण हैलाइड जैसे $CdCl_2.\ TlCl$; $HgCl_2 \cdot TlCl$; $CdBr_2,\ TlBr$; $ZnI_2.\ 3TlI$ आदि भी ज्ञात हैं। थैलस लवण के विलयन में (क्षारीय या बहुत हलके अम्लीय में) हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर **थैलस सलफाइड**, Tl_2S, का श्याम वर्ण अवक्षेप आता है। यह अमोनियम सलफाइड में नहीं घुलता। थैलस कार्बोनेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से **थैलस सलफेट**, Tl_2SO_4, बनता है, जो पोटैसियम सलफेट का समरूप है, यह फैरिक आदि त्रिसंयोज्य सलफेटों के साथ फिटकरियां देता है। **थैलस कार्बोनेट** सोडियम कार्बोनेट के समान है। १५.५° पर १०० c.c. पानी में ४.०३ ग्राम विलेय है।

थैलिक लवण—थैलिक हाइड्रौक्साइड को गरम करके **थैलिक-ऑक्साइड**, Tl_2O_3, बनता है। थैलस लवण के ठंडे विलयन में हाइड्रोजन

परौक्साइड डाल कर भी यह बनता है। थैलिक लवणों के विलयन में अमोनिया का विलयन डालने पर **थैलिक हाइड्रौक्साइड**, $Tl(OH)_3$, का अवक्षेप आता है। इसे $TlO(OH)$ भी समझ सकते हैं। थैलस क्लोराइड को पानी में आलम्बित (suspend) करके क्लोरीन प्रवाहित करने पर **थैलिक क्लोराइड**, $TlCl_3$, बनता है। **थैलिक ब्रोमाइड**, $TlBr_3$, और **आयोडाइड**, TlI_3, क्लोराइड के समान विधि से ही बनते हैं पर कम स्थायी हैं। TlI_3 को KI_3 के समान $TlI.I_2$ समझना चाहिये। अन्य क्षारीय हैलाइडों के साथ ये द्विगुण हैलाइड देते हैं। जैसे $2TlCl_3.3CsCl$ आदि। थैलिक ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से **थैलिक नाइट्रेट**, $Tl(NO_3)_3$, बनता है। थैलियम और गन्धक को साथ गलाने पर **थैलिक सलफाइड**, Tl_2S_3, बनता है।

थैलियम कार्बनिक यौगिकों के साथ $Tl(C_2H_5)_3$ प्रकार के यौगिक भी देता है।

स्कैंडियम, Sc

[Scandium]

स्कैंडियम अनेक खनिजों में सूक्ष्म मात्रा में पाया जाता है। कुछ **वीकाइट** खनिजों में १·१७ प्रतिशत स्कैंडियम ऑक्साइड था, पर अब उनमें से सब निकाला जा चुका है। कुछ वुल्फ्रेमाइट खनिजों में से निकाला जारहा है। इसका ऑक्साइड, Sc_2O_3, ऐल्यूमिना के समान है। इसके कुछ त्रिसंयोज्य लवण $ScCl_3$, $Sc_2(SO_4)_3$ आदि हैं। स्कैंडियम सलफेट की फिटकरी नहीं बनती। अन्य दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्वों से स्कैंडियम मिलता जुलता है।

यिट्रियम, Y और लैन्थेनम, La

[Yttrium and Lanthanum]

वस्तुतः आजकल दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्व १४ माने जाते हैं, इनमें पहला सीरियम (परमाणु संख्या ५८) है और १४ वाँ लुटेसियम (परमाणु संख्या ७१) है। यिट्रियम (३९) और लैन्थेनम (७५) के भी गुण इन्हीं दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्वों के समान हैं। लैन्थेनम हाइड्रौक्साइड इनमें कुछ क्षारीय है। यह कैलसियम हाइड्रौक्साइड से मिलता जुलता है।

यिट्रियम और लैन्थेनम के यौगिकों की कोई विशेषता नहीं है। ये बहुत ही कम पाये जाते हैं।

दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्वों का विस्तृत वर्णन देना इस पुस्तक की मर्य्यादा से बाहर है।

प्रश्न

१. प्रकृति में बोरन किस रूप में पाया जाता है? बोरन, बोरिक ऐसिड और बोरन नाइट्राइड कैसे बनाओगे?

२. बोरन के गुणों की तुलना सिलिकन के गुणों से करो। बोरिक ऐसिड कैसे बनाओगे? इसके गुण और उपयोग बताओ।

(पंजाब, १९४२)

३. प्रकृति में बोरन किस रूप में पाया जाता है? इसके मुख्य प्राप्तिस्थान बताओ। बोराइड किन्हें कहते हैं, उनके गुण और बनाने की विधियाँ बताओ। आवर्त्त सविभाग में बोरन का क्या स्थान है?

(प्रयाग, ऑनर्स १९३८)

४. बोरिक ऐसिड और बोरेट के विषय में क्या जानते हो? बोरिक ऐसिड के लवण जलीय विलयन में किस स्थिति में होते हैं?

(प्रयाग, ऑनर्स १९३१)

५. बोरन और सिलिकन के गुणों की तुलना करो। बोरेक्स फुल्लिका परीक्षण की रासायनिक विवेचना करो। (लखनऊ, १९३७)।

६. यह बहुधा देखा जाता है कि अकार्बनिक रसायन में प्रथम लघु खंड के तत्त्वों में अपवाद स्वरूप गुण होते हैं। यह बात निम्न कर्ण-सम्बन्ध (diagonal relation) से व्यक्त है—

इस कथन की मीमांसा करो। (लखनऊ, १९३८)।

७. फिटकरी क्या है? उदाहरण दो। पोटाश फिटकरी व्यापारी मात्रा में कैसे तैयार करोगे?

(पंजाब, १९३१)

८. फिटकरी क्या है? (क) अमोनियम फिटकरी, और (ख) क्रोम फिटकरी

के सूत्र दो। इन में से किसी एक के तैयार करने की विधि भी बताओ। अमोनियम फिटकरी पर ताप का क्या प्रभाव पड़ता है? (प्रयाग, १९३८)

९. ऐल्यूमीनियम धातु किस प्रकार व्यापारिक मात्रा में तैयार करते हैं? निम्न यौगिक कैसे बनाओगे? निर्जल ऐल्यूमीनियम क्लोराइड, ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड, और पोटश ऐलम। इन यौगिकों के उपयोग बताओ।
(प्रयाग; ऑनर्स १९३७)

१०. व्यापारिक मात्रा में ऐल्यूमीनियम कैसे तैयार करोगे? बौक्साइट से आरंभ करके निर्जल ऐल्यूमीनियम क्लोराइड और फिटकरी कैसे बनाओगे? (बनारस, १९४४)

११. ऐल्यूमीनियम के धातु कर्म का उल्लेख करो। भारत में इतना अधिक ऐल्यूमीनियम पाये जाने पर भी धातु कम ही तैयार की जाती है, इसका कारण बताओ। ऐल्यूमीनियम और ऐल्यूमीनियम क्लोराइड के उपयोग पर टिप्पणी लिखो। (बनारस, १९३०)

१२. किस अयस्क से बहुधा ऐल्यूमीनियम धातु निकाली जाती है? धातु निकालने की विधि क्या है? क्या यह अयस्क भारत में पाया जाता है? यदि हाँ, तो कहाँ? आजकल इस धातु का इतना महत्व क्यों है?
(प्रयाग, १९४४)

१३. अयस्क से ऐल्यूमीनियम कैसे निकालते हैं? इस धातु के तीन ऐसे यौगिकों का वर्णन दो जो तुम्हारी समझ में व्यापारिक उपयोग के हों।
(नागपुर, १९४१)

१४. अकार्बनिक बैंज़ीन (बोरेज़ोल) का सूक्ष्म हाल लिखो बैंज़ीन की इससे तुलना करो।

१५. बोरन के हाइड्राइडों पर सूक्ष्म टिप्पणी लिखो?

अध्याय १४

चतुर्थ समूह के तत्त्व (१)--कार्बन

मैंडलीफ के संविभाग में चौथे समूह में निम्न तत्त्व हैं—कार्बन, सिलिकन, टाइटेनियम, जर्मेनियम, ज़रकोनियम, वंग या टिन, हैफनियम, सीसा और थोरियम। अन्य समूहों की भाँति इस समूह में भी सिलिकन के बाद से दो शाखायें हो जाती हैं—

$$C—Si\begin{cases} Ti —— —— Zr —— Hf —— Th & \text{क–उपसमूह} \\ —— Ge —— —— Sn —— Pb & \text{ख–उपसमूह} \end{cases}$$

मैंडलीफ के संविभाग में नियमित सात समूहों में चौथा समूह बीच का है। अतः इसके तत्त्वों में न तो प्रथम तीन समूह के तत्त्वों की प्रबल धनात्मकता ही है और न अगले तीन समूहों की प्रबल ऋणात्मकता ही। इसीलिये जहाँ कार्बन हाइड्रोजन से संयुक्त होकर मेथेन, CH_4, के समान स्थायी यौगिक बनाता है, यह क्लोरीन के साथ भी CCl_4 के समान स्थायी यौगिक देता है। इन यौगिकों में विद्युत् संयोज्यतायें प्रयुक्त नहीं हुई हैं, बल्कि सह संयोज्यतायें। इस कारण इन यौगिकों का आयनीकरण नहीं होता (कार्बन चतुः क्लोराइड रजत नाइट्रेट से रजत क्लोराइड का अवक्षेप नहीं, देता इस बात में यह क्लोराइड सोडियम, बेरियम, या ऐल्यूमीनियम के क्लोराइडों से भिन्न है)।

```
      :Cl:              H
       ×                ×.
   :Cl×C×Cl:          H:C×H
       ×.               .×
      :Cl:              H
```

कार्बन चतुः क्लोराइड   मेथेन

सिलिकन भी सिलोनेथेन, SiH_4, और सिलिकन चतुः क्लोराइड, $SiCl_4$, देता है। दोनों स्थायी यौगिक हैं।

तीसरे समूह की भाँति चौथे समूह में भी प्रथम दो तत्त्व क–उपसमूह के तत्त्वों से कम मिलते जुलते हैं, ये ख–उपसमूह के तत्त्वों के अधिक समान -

हैं। कार्बन और सिलिकन की समानता जर्मेनियम और वंग (टिन) से अधिक है, न कि जरकोनियम या थोरियम से।

चतुर्थ समूह के तत्त्वों में कार्बन और सिलिकन अधातु हैं, पर यह अधातुता आगे के तत्त्वों में बहुत कम रह जाती है। ज़रकोनियम, थोरियम वंग और सीसा प्रसिद्ध धातुयें हैं। टाइटेनियम में कुछ अधातुता अवश्य है।

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु उपक्रम—इस पुस्तक में मुख्य विवरण कार्बन, सिलिकन, वंग और सीसा का दिया जायगा। शेष तत्त्वों का विस्तृत उल्लेख पुस्तक की मर्य्यादा से बाहर है। फिर भी तुलना के लिये हम सभी तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम देंगे। क-उपसमूह का उपक्रम अन्यों से पृथक् दिया जायगा।

C—कार्बन (६) १ s^2. २ s^2. २p^2

Si—सिलिकन (१४) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३p^2

Ge—जर्मेनियम (३२) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^2

Sn—वंग (५०) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४s^2. ४ p^6. ४d^{10}. ५ s^2. ५ p^2

Pb—सीसा (८२) १ s^2. २ s^2. २p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४p^6. ४d^{10}. ४f^{14}. ५s^2. ५p^6. ५d^{10}. ६s^2. ६p^2.

क—उपसमूह

Ti—टाइटेनियम (२२) १ s^2. २ s^2. २p^6. ३s^2. ३ p^6. ३d^2. ४s^2

Zr—ज़रकोनियम (४०) १ s^2 . २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^2. ५ s^2

Hf—हैफनियम (७२) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^{10}. ४ f^{14}. ५ s^2. ५ p^6. ५ d^2. ६ s^2

Th—थोरियम (९०) १ s^2. २ s^2. २ p^6. ३ s^2. ३ p^6. ३ d^{10}. ४ s^2. ४ p^6. ४ d^{10}. ४ f^{14}. ५s^2. ५ p^6. ५ d^{10}. ६ s^2. ६ p^6. ६ d^2. ७ s^2

इस ऋणाणु-उपक्रम को देखने से स्पष्ट हो जायगा कि कार्बन और सिलिकन क्यों ख-उपसमूह के तत्त्वों से अधिक मिलते जुलते हैं। बाह्यतम

कक्ष में इन सब में $s^2 p^2$ स्थिति है। ख-उपसमूह के बाह्यतम कक्ष में s^2 स्थिति है, और बाह्यतम कक्ष से पूर्व के कक्ष में $s^2 p^6 d^2$ स्थिति में १० ऋणाणु हैं। अर्थात् d उपकक्ष असंतृप्त है। जर्मेनियम, वंग और सीस में d उपकक्ष इस स्थल पर संतृप्त है (पूरे १० ऋणाणु हैं)। इस प्रकार हम आसानी से क-उपसमूह और ख-उपसमूह के तत्त्वों के गुणों का अन्तर समझ सकते हैं।

कार्बन-सीसा-वंग के गुण

तत्त्व	कार्बन (हीरा)	सिलिकन	जर्मेनियम	वंग	सीसा
संकेत	C	Si	Ge	Sn	Pb
परमाणु संख्या	६	१४	३२	५०	८२
परमाणुभार	१२·०१	२८·०६	७२·६	११८·७	२०७·२१
घनत्व	३·५१	२·४	५·३६	६·६८	११·३४
कठोरता (मोह माप)	१०	७	६-६·५	१·५-१·८	१·५
परमाणु आयतन	४·५	१२·०४	१३·२६	१८·२५	१८·१८
द्रवणांक	—	१४२०°	९५८·५°	२३१°	३२७·५°
क्वथनांक	४२००°	२६००°	२७००°	२२७०°	१५००°
आपेक्षिक ताप	१·५	४·९५	५·३३	६·४३	४·६१
क्लोराइड, घ Cl_4, का क्वथनांक	७६°	६·६°	८६°	११३·९°	विभाजित

क-उपसमूह और ख-उपसमूह के तत्वों की तुलना—ऋणाणु, उपक्रम से यह तो स्पष्ट हो ही गया कि दोनों उपसमूहों के तत्त्व किस प्रकार भिन्न हैं। यही बात विस्तार से हम इस प्रकार समझ सकते हैं—

(१) कार्बन और सिलिकन की, और साथ ही साथ जर्मेनियम, वंग और सीसे की संयोज्यता मुख्यतः ४ है, पर कुछ यौगिकों में २ भी है, जैसे CO, Sn Cl_2, Pb Cl_2। पर उपसमूह-ख के तत्त्वों की संयोज्यतायें ४ के अतिरिक्त २ और ३ भी हैं—Ti_2O_3, TiO_2; और TiCl, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, पर ज़रकोनियम और थोरियम के लवण मुख्यतः ४ ही संयोज्यता

प्रकट करते हैं, ZrO_2, $ZrCl_4$, ThO_2, $Th(NO_3)_4$ इत्यादि। एकाध यौगिक Zr_2O_3 और Zr_3N_2 की तरह के भी हैं जिन में संयोज्यता २ और ३ हो जाती है।

(२) क–उपसमूह के तत्त्वों का द्रवणांक ख–उपसमूह के तत्त्वों के द्रवणांक से सापेक्षतः अधिक है—(Ti १७६५°, Zr १५००°, और Th १८५०°)। इसकी तुलना में (Ge ६५८°, वंग २३२°, सीसा ३२७°)।

(३) ख–उपसमूह के तत्त्वों के चतुःक्लोराइड धूमवान द्रव हैं (जैसे $GeCl_4$, $SnCl_4$ और $PbCl_4$), पर ज़रकोनियम और थोरियम के मणिभीय ठोस हैं। टाइटेनियम चतुःक्लोराइड, $TiCl_4$, अवश्य एक अपवाद है। कार्बन का चतुःक्लोराइड आयन न देने वाला यौगिक है, पर अन्य सब चतुःक्लोराइड, $SiCl_4$, क्लोराइड आयन का लक्षण व्यक्त करते हैं। ये सब पानी में अच्छी तरह उदविच्छेदित होते हैं। थोरियम और ज़रकोनियम क्लोराइड कम उदविच्छेदित होते हैं।

उदविच्छेदन पर

$SiCl_4 \rightarrow$ सिलिसिक ऐसिड + HCl		
$GeCl_4 \rightarrow$ जर्मेनिक ऐसिड + HCl		ख–उपसमूह
$SnCl_4 \rightarrow$ स्टैनिक ऐसिड + HCl		
$PbCl_4 \rightarrow$ प्लम्बिक ऐसिड या लेड ऑक्साइड + HCl		
$ZrCl_4 \rightarrow$ जरकोनियम हाइड्रौक्साइड + HCl		क–उपसमूह
$ThCl_4 \rightarrow$ थोरियम हाइड्रौक्साइड + HCl		

इससे दोनों उपसमूह के यौगिकों का अन्तर स्पष्ट हो जायगा। उदविच्छेदन पर ज़रकोनियम और थोरियम हाइड्रौक्साइड तो श्लैष (कोलायडीय) विलयन देते हैं उन पर विद्युत् आवेश धनात्मक होता है, पर सिलिसिक ऐसिड स्टैनिक ऐसिड, आदि पर ऋणात्मक ही अधिकतर होता है।

(४) जर्मेनियम, वंग और सीसे के हाइड्राइड, GeH_4, SnH_4, PbH_4, अधिकतर गैस हैं, इसके विपरीत क–उपसमूह की धातुओं के हाइड्राइड अधिकतर ठोस हैं (केवल TiH_4 गैस है)—ZrH_2 क्षार हाइड्राइडों के समान ठोस है, ThH_4 स्थायी धूसर रंग का चूर्ण है।

यह स्पष्ट है कि क–उपसमूह के टाइटेनियम में ख–उपसमूह के तत्त्वों से कुछ अधिक समानता है।

कार्बन के बहुरूप

कार्बन के कई रूपों से हमारा साधारणतः परिचय है, जैसे हीरा, ग्रेफाइट, कोक (लकड़ी का कोयला, पत्थर का कोयला); बेरवा कोयला जैसे धूम कज्जली (तेल के धुएँ का काजल आदि)। इस आधार पर पहले लोगों की यह धारणा थी कि कार्बन के तीन रूप होते हैं—हीरा, ग्रेफाइट और बेरवा या अमणिभ कार्बन। पर अब हम निश्चयपूर्वक जानते हैं कि कार्बन के दो ही रूप हैं—हीरा और ग्रेफाइट। एक्सरश्मि के परीक्षण से यह बात स्पष्ट हो गयी है। धूम कज्जली का निरीक्षण यदि एक्सरश्मियों से किया जाय तो यह स्पष्ट हो जाता है कि कज्जली में भी ग्रेफाइट के ही सूक्ष्म कण हैं। ऊपरी दृष्टि से जो अन्तर प्रतीत होता है वह कणों की आकृति के कारण है, और कुछ इसमें हाइड्रोकार्बन भी मिले होते हैं, इसलिये है। अतः कार्बन के मूलतः दो ही निश्चित रूप हैं—हीरा और ग्रेफाइट। साधारणतः, ग्रेफाइट और हीरा अनन्तकाल तक परस्पर साथ रक्खे जा सकते हैं—पारस्परिक परिवर्त्तन नहीं होता जैसे कि गन्धक के राम्भिक और एकनताक्ष रूपों में। फिर भी यह धारणा है कि ग्रेफाइट ११००° के नीचे और ८००० वायुमंडल के दाब के नीचे ही स्थायी है।

यदि हीरे को साधारण दाब पर गरम किया जाय तो यह धीरे धीरे ग्रेफाइट में परिणत हो जाता है। विलायकों में से पृथक् हुआ कार्बन (जैसे पिघले लोहे में से) साधारण दाब पर ग्रेफाइट बनता है। दहन-ताप (heat of combustion) के आधार पर (६४·२७ केलारी प्रति ग्राम अणु ग्रेफाइट का और ६४·४३ केलारी प्रति ग्राम अणु हीरे का) यही निश्चित होता है कि साधारण परिस्थिति में ग्रेफाइट ही अधिक स्थायी रूप है (दो रूपों में से जिस रूप का दहन ताप कम होता है वह स्थायी रूप है)। ग्रेफाइट में इस प्रकार कम रासायनिक शक्ति है, और यही अधिक स्थायी रूप है।

चित्र ७५—हीरा

हीरा (Diamond)—बहुत दिनों से भारतवर्ष मूल्यवान हीरे के लिये प्रसिद्ध रहा है, पर संसार के अन्य स्थलों में अब जितना हीरा मिलने लगा है, उसकी अपेक्षा से भारत के हीरे की मात्रा तुच्छ ही है। इस देश के

पुराने सब हीरे गोलकुण्डा खानों के थे। प्रसिद्ध कोहनूर हीरा कृष्णा नदी के तट पर कहीं पाया गया था। नेपोलियन की तलवार का **पिट** या **रीजंट** हीरा भी कृष्णा प्रान्त का था। कडापा, अनन्तपुर, बेलारी, करनोल और गोदावरी हीरे के अन्य केन्द्र हैं। पन्ना, चरखारी आदि स्थानों में भी हीरे पाये जाते हैं।

दक्षिण अफ्रीका के "पाइप" हीरे के लिये प्रसिद्ध हैं। ये पाइप प्राचीन ज्वालामुखियों के मुखद्वार हैं। इनमें विचित्र तरह की शिलायें हैं जिन्हें नील भूमि (ब्लू ग्राउंड) कहते हैं। यह जलवायु के प्रभाव से भुरभुरी हो जाती है। इस प्रकार पृथक् हुई मिट्टी में ही हीरे पाये जाते हैं। इन्हें पहले तो हाथ से बीन लिया जाता है, और फिर शेष मिट्टी को ग्रीज़ लगे तख्ते पर धोते हैं। हीरे के छोटे छोटे कण ग्रीज़ में चिपक जाते हैं, और शेष मिट्टी धुल कर बह जाती है।

कृत्रिम हीरे—१८९६ में पहली बार मोयसाँ (Moissan) ने कृत्रिम विधि से हीरा बनाया। मोयसाँ ने कार्बन की मूषा में शुद्ध लोहा और शक्कर का कोयला लिया। मूषा बिजली की चाप भट्टी में कसी हुई थी। चाप की गरमी से लोहा गरम हुआ। जब तापक्रम २०००° के निकट पहुँचा तो लोहा उबलने लगा। इस तापक्रम पर पिघले हुये लोहे ने कुछ कार्बन घोल लिया। मूषा उबलते हुये लोहे सहित ठंडे पानी में एक दम छोड़ दी गयी। (पानी के स्थान पर पिघला सीसा अधिक अच्छा रहता)। एक दम ठंडे होने के कारण लोहे के भीतर इतना दाब उत्पन्न हुआ कि कार्बन छोटे छोटे हीरे के कणों में परिणत हो गया। लोहे को जब ऐसिड में घोला गया, तो ये हीरे के कण प्राप्त हो गये। पर इस विधि से कोई भी हीरा $\frac{3}{4}$ mm. से अधिक बड़ा न बन पाया।

हीरे के गुण—हीरे के अष्टफलकीय जाति के पारदर्शक मणिभ होते हैं। विशुद्ध अष्टफलक तो कम मिलते हैं, पर होते इसी जाति के हैं। किसी में २४, और किसी में ४८ फलक होते हैं। इतने अधिक फलक होने के कारण यह गोल कंकड़ी के समान दीखता है। मणिभ की कोरें मुड़ी होती हैं। हीरा ज्ञात पदार्थों में सब से अधिक कठोर है। इसका वर्तनांक २·४१७ है। इतना अधिक वर्तनांक किसी भी दूसरे ठोस पदार्थ का नहीं है। इसी के कारण हीरे में इतना सौन्दर्य्य होता है। इस मणिभ के भीतर ही भीतर प्रकाश की किरणों का इतनी बार पूर्ण परावर्तन होता है कि जिसके कारण इसके भीतर से निकले प्रकाश में इतनी चमचमाहट होती है।

हीरे के मणिभीय गुणों का अनेक प्रकार से अध्ययन किया गया है। ऐसा प्रतीत होता है कि कई परमाणु कार्बन के मिल कर हीरे का एक "दानव-अणु"(giant molecule) बनता है। इसीलिये इसका घनत्व इतना अधिक है, और इसीलिये यह रासायनिक दृष्टि से इतना निष्क्रिय है।

चित्र ७६—हीरे का अणु

यह बड़ी कठिनता से रासायनिक प्रतिक्रिया करता है। बड़ी कठिनता से ही यह जल पाता है। ऊँचे तापक्रम पर जल कर कार्बन द्विऑक्साइड देता है। बहुत सूक्ष्म सी खनिज राख रह जाती है। सोडियम या पोटैसियम कार्बोनेटों के साथ गलाने पर यह धीरे धीरे कार्बन एकौक्साइड में परिणत हो जाता है।

कभी कभी काले हीरे भी पाये जाते हैं। ये वस्तुतः हीरे और ग्रेफाइट के योग से बने होते हैं। सापेक्षतः सस्ते होने के कारण इनका उपयोग काँच काटने, या छेद करने वाली बरमी (drill) में लगाने या नीरंग मणिभों को पौलिश करने में होता है।

ग्रेफाइट (Graphite)—यह साइबेरिया, सीलोन और संयुक्त राज्य अमरीका में पाया जाता है। भारतवर्ष में यह विज़िगापट्टम प्रान्त में, छत्तीसगढ़ रियासत में, कुर्ग और ट्रावनकोर एवं उत्तरी बर्मा में मिलता है। अजमेर, मेरवाड़, पटना और उड़ीसा की रियासत में भी कुछ शिलाओं के बीच में पाया जाता है। लंका का ग्रेफाइट तो बहुत विख्यात था, पर सब खतम हो चुका है। उड़ीसा रियासतों का व्यापार भी सन् १९२४ से बन्द है।

चित्र ७७—ग्रेफाइट तैयार करने की विद्युत् भ्राष्ट्र

साधारण बेरवा कार्बन को अत्यन्त ताप पर रखने से ग्रेफाइट बन जाता है। एकसन (Acheson) की ग्रेफाइट-भट्टी-आग्नेय ईंटों की चौकोर (आयताकार) बनी होती है। भीतर इसके कोक कोयले की रज का अस्तर रहता है। इस भट्टी के भीतर बेरवा कार्बन या कोक भर देते हैं जिसे ग्रेफाइट में परिणत करना होता है। भट्टी में बड़े बड़े कार्बनछड़ों के एलेक्ट्रोड (विद्युत्द्वार) होते हैं। इतनी बिजली की धारा प्रवाहित की जाती है, कि कोक सफेद दमकने लगता है। अब यदि इसे ठंढा किया जाय तो बेरवा कार्बन ग्रेफाइट में परिणत हो जायगा।

ग्रेफाइट ऊपर से चिकना चिकना घोर धूसर वर्ण का पदार्थ है। इसमें एक विशेष आभा होती है। यह षट्कोणीय पत्रों के रूप में होता है। इसके पत्र अभ्रक से मिलते जुलते हैं। यह नरम होता है, और बहुत ही उत्तम उपांजक (lubricant) है। ग्रीज़ या चिकनाई में मिला कर उपांजन के काम में व्यवहृत होता है।

ग्रेफाइट बिजली का अच्छा चालक है। बिजली के बहुत से यंत्रों में "ग्रेफिटीकृत" कार्बन का उपयोग होता है अर्थात् उस कार्बन का जो वायु की अनुपस्थिति में ऊँचे तापक्रम तक तपा लिया गया हो। डायनेमो के ब्रश भी इससे बनते हैं। बिजली के सेलों में भी इसका उपयोग है। इसके बहुधा एलेक्ट्रोड बनते हैं। ग्रेफाइट लिखने की पैन्सिलों के "लेड" (सीसा) बनाने में काम आता है।

ग्रेफाइट हीरे से कुछ कम निष्क्रिय है। ऊँचे तापक्रम पर ही धीरे धीरे यह जलाया जा सकता है। इसकी ताप चालकता बहुत कम है, इसलिए इसका उपयोग कार्बन मूषाओं के बनाने में भी होता है। १००° के नीचे किसी भी रस का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। केवल पोटैसियम क्लोरेट और नाइट्रिक ऐसिड के मिश्रण द्वारा उपचित होकर यह **ग्रेफिटिक ऐसिड*** देता है। ऊँचे तापक्रमों पर तो सभी उपचायक पदार्थों की इस पर प्रतिक्रिया होती है। पोटैसियम नाइट्रेट या क्लोरेट के साथ गरम करने पर यह कार्बन द्विऑक्साइड देता है।

---

* ग्रेफिटिक ऐसिड पीला अविलेय पदार्थ है। यह आर्द्र लिटमस का रंग लाल कर देता है। इसका सूत्र $C_{11} H_4O_5$ या C_3O या $C_{11} O_4$ है। गरम करने पर यह फूल उठता है और एक काला चूर्ण **पायरो ग्रेफिटिक ऑक्साइड**, $C_{22}H_2O_4$, रह जाता है। हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के योग से ग्रेफिटिक ऐसिड हाइड्रोग्रेफिटिक ऐसिड देता है।

पोटैसियम क्लोरेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से ग्रेफाइट एक यौगिक देता है जिसमें हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, और गन्धक हैं। इसे ब्रोडी (Brodie) के अनुसार ग्रेफन सलफेट कहते हैं।

ग्रेफाइट का अणु हीरे के अणु से भिन्न है। इसके अणु में अनेक कार्बन परमाणु सहसंयोज्यताओं से भिन्न भिन्न तलों में बँधे हुये हैं। एक तल में दो कार्बनों के बीच में १.५४×१०^{-८} cm. की दूरी है; पर भिन्न भिन्न तल परस्पर ३.४१×१०^{-८} cm. की दूरी पर हैं। इस तल की दिशा में ही ग्रेफाइट चीरा या फाड़ा जा सकता है। इन तलों के किनारों पर ही रासायनिक प्रतिक्रिया आरम्भ होती है।

चित्र ७८— ग्रेफाइट अणु

ग्रेफाइट को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से तर करके यदि गरम किया जाय, तो कुछ ग्रेफाइट तो फूल उठते हैं, पर कुछ नहीं। इसे लुजी परीक्षण (Luzi's test) कहा जाता है।

अमणिभ (Amorphous) **कार्बन**—साधारणतः बेरवा या अमणिभ कार्बन से अभिप्राय निम्न कोयलों से समझा जाता है—(१) लकड़ी या चीनी का कोयला, (२) दीप कज्जली, (३) जान्तव कोयला, (४) कोक (पत्थर का कोयला आदि) (५) गैस कार्बन और (६) एलेक्ट्रोड कार्बन। ये सभी कार्बन काले अपारदर्शक होते हैं। उनके घनत्व भिन्न भिन्न होते हैं। जैसा पहले कहा जा चुका है, ये कोयले अणु की दृष्टि से भिन्न नहीं हैं। एक्सरश्मि के द्वारा परीक्षण करने पर स्पष्ट हो जाता है कि ये अमणिभ नहीं हैं। इनमें भी बहुत सूक्ष्म रवे हैं, और इन रवों में कार्बन परमाणुओं का वैसा ही विस्तार है जैसा कि ग्रेफाइट में।

लकड़ी का कोयला (Charcoal)—बन में से काटी हुई लकड़ी के ढेर में जब आग लगायी जाती है, तो इसका पानी निकल जाता है, और

यह लकड़ी कोयले* के रूप में बच जाती है। इस कोयले को बुझा कर बाजार में बेचा जाता है। शक्कर का कोयला अति शुद्ध होता है। अच्छी गन्ने की शक्कर को बन्द मूषा में तब तक गरम किया जाता है कि गैसें निकलनी बन्द हो जायं। अब इस कोयले को ग्रेफ़ाइट नली में क्लोरीन के प्रवाह में १०००° पर गरम करते हैं। ऐसा करने पर कोयले में जो हाइड्रोजन बचा हो वह भी दूर हो जाता है (HCl बनकर)। अब इसे फिर धोकर हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करते हैं जिससे शेष बचा क्लोरीन दूर हो जाय। इस विधि से अति शुद्ध कोयला जिसे **शक्कर का कोयला** कहते हैं मिलता है। इसका घनत्व १.८ है और यह हवा में ४५०° पर जलता है।

मेगनीशियम धातु को कार्बन द्विऑक्साइड में गरम करने पर भी शुद्ध अमणिभ कार्बन मिलता है, जिसमें हाइड्रोजन की उपस्थिति की संभावना नहीं है—

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

लकड़ी के कोयले का उपयोग ईंधन की भांति होता है। लकड़ी में से २५ प्रतिशत तौल के हिसाब से कोयला बैठता है।

लकड़ी के कोयले का घनत्व १.४–१.६ होता है। इतना भारी होने पर भी यह पानी पर तैरता है क्योंकि यह रन्ध्रमय होता है, और छेदों में हवा भरी रहती है। रन्ध्रमय होने के कारण यह अनेक गैसों का अधिशोषण करता है। नारियल का कोयला हीलियम समूह की गैसों के शोषण में काम आता है। यह नारियल के खोपड़े को गरम करके बनाया जाता है।

---

* सूखी लकड़ी २२०° पर भूरी होने लगती है, २८०° पर गहरी भूरी हो जाती है और ३१०° पर काली होकर झुलसने लगती है। ३५०° पर काला कोयला बनता है। लकड़ी के भंजक स्रवण (destructive distillation) पर कोलतार, ऐसिड और स्पिरिट बनती है। लकड़ी के कोयले में ८५ प्रतिशत के लगभग कार्बन होता है।

आजकल लकड़ी ऐसे भट्टों या लोहे के भभकों में, जिसमें बाहर से आग लगती है, गरम की जाती है। हवा कहीं नहीं जाने देते। जो वाष्पशील द्रव बनते हैं, उन्हें ठंढा करके अलग कर लेते हैं। इसमें का पानी में विलेय भाग **पायरोलिग्नियस ऐसिड** कहलाता है, जिसमें ऐसीटिक ऐसिड, मेथिल ऐलकोहल, और एसिटोन होते हैं। दूसरी चीज कोलतार होती है। लकड़ी गरम करने पर जो गैसें निकलती हैं उन्हें जला कर भभके गरम करने का काम लेते हैं। १०० भाग सूखी लकड़ी में से २५ भाग कोयला, १० भाग तार, ४० भाग पायरोलिग्नियस ऐसिड और २५ भाग गैस मिलती हैं।

१ आयतन नारियल के कोयले में सामान्य दाब और तापक्रम पर गैसों के निम्न आयतन अधिशोषित होते हैं—

अमोनिया	१७१·७	नाइट्रिक ऑक्साइड	७०·५
सायनोजन	१०७·५	कार्बन द्विऑक्साइड	६७·७
नाइट्रस ऑक्साइड	८६·३	ऑक्सीजन	१७·६
एथिलीन	७४·७	नाइट्रोजन	१५

यदि तापक्रम बहुत कम रक्खा जाय तो गैसों की अधिशोषित मात्रा बढ़ जाती है।

	H_2	N_2	O_2	A	He	
०° पर	४	१५	१८	१२	२	आयतन
—१८५° पर	३५	१५५	२३०	१७५	१५	”

दीप कज्जली (Lamp black)—कोयला, मोम, तेल, तारपीन आदि पदार्थ हवा की अनुपयुक्त मात्रा में जब जलते हैं, तो धुआँ निकलता है। चिमनियों में लगी कारिख यही है। हमारे देश में सरसों के तेल को जला कर काजल पारा जाता है। तेल के दिये की लौ पर ठंढा बर्तन रखते हैं। इस पर काजल इकट्ठा हो जाता है जिसे आँख में आँजते हैं।

यह दीप कज्जली बृहत् परिमाण में बनाई जाती है। अमरीका में प्राकृतिक गैसों को एक गोल चक्र के नीचे जलाया जाता है। इस चक्र को निरंतर ठंढा रखते हैं। जो कज्जली इस पर जमा होती है, उसे खुरच लिया जाता है।

ऐसिटिलीन गैस को ६ वायुमंडल दाब पर एकाएक विस्फोट करने पर बहुत शुद्ध कज्जली बनती है। इस प्रतिक्रिया में हाइड्रोजन भी बनता है:—

$$C_2H_2 \rightarrow 2C_2 + H_2$$

दीप कज्जली में २० प्रतिशत के लगभग तेल की अशुद्धियाँ रहती हैं। शक्कर के कोयले के समान क्लोरीन और हाइड्रोजन में गरम करके इन्हें दूर किया जा सकता है। दीप कज्जली का घनत्व १·७८ है।

जान्तव कोयला (Animal charcoal)—यह लोहे के भभकों में हड्डियों के विच्छेदक स्रवण से बनता है। स्रावण-विधि से जो पानी में विलेय अंश बनता है, वह क्षारीय होता है (लकड़ी वाला अम्लीय था)। इसमें अमोनिया और अन्य नाइट्रोजनीय क्षार होते हैं। कुछ अस्थि तैल बनता है जिसे डिपेल तेल (Dippel's oil) कहते हैं; इसमें पिरिडिन होता है।

और कुछ गैसें भी बनती हैं। भभके में जो काला पिंड रह जाता है, उसमें १० प्रतिशत अमणिभ कार्बन, ८० प्रतिशत कैलसियम फॉसफेट और कुछ अन्य पदार्थ होते हैं। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में ये लवण घुल जाते हैं, और जान्तव कोयला बच रहता है।

चीनी के कारखानों में चासनी के शोधन में इसका व्यवहार बहुत होता था। अधिशोषण प्रतिक्रिया से चासनी का मैल कोयले के पृष्ठ पर रह जाता है, और स्वच्छ चासनी नीचे आ जाती है। मैलदार कोयले को गरम करके पुनर्जीवित कर लेते हैं। रुधिर का कोयला भी इस काम आता है।

चित्र ७६—भट्ठी में कोयले का भस्मीकिरण

पत्थर का कोयला और कोक—जंगलों के जमीन में दब जाने के कारण भूमि के भीतर कोयले की खानों का जन्म हुआ। इन वनस्पितियों के कालान्तर में रूपान्तर होकर कई प्रकार के पदार्थ मिलते हैं।

सब से पहली अवस्था में पीट (peat) बनता है, इसमें सजीव पदार्थ अधिक होते हैं, और कार्बन ६०% होता है।

दूसरी अवस्था में लिग्नाइट (lignite) बनता है जो पीट की अपेक्षा अधिक कठोर होता है। इसमें ६७% कार्बन होता है।

तीसरी अवस्था बिटुमिनी कोयले (bituminous coal) की है। जिसमें ८०% के लगभग कोयला होता है।

अंतिम अवस्था ऐन्थ्रेसाइट (anthracite) की है जिसमें ६०% कार्बन होता है।

हमारे देश में बोकारो, गिरिडीह, झरिया, रानीगंज आदि स्थलों पर कोयले की अच्छी खानें हैं। झरिया में समस्त देश का ४२% कोयला, और रानीगंज में ३२% कोयला निकलता है। इनमें से अधिकांश तो रेलगाड़ियों के इंजनों के काम आता है। अन्य कारखानों में भी इसका उपयोग होता है। झरिया के कोक में ७६·४५% कार्बन, १६·३७% राख, २·२८% पानी और शेष वाष्पशील अंश होता है। जिस कोयले से यह कोक बनता है उसमें ६०·६८% कार्बन, ११·२१% राख और १४·२८ प्रतिशत वाष्पशील अंश होता है।

खान में से निकले पत्थर के कोयले का जब विच्छेदक स्रवण करते हैं, तो वाष्पशील गैसों को ठंढा करने पर तो कोलतार बनता है और जो कोयला बच रहता है उसे कोक कहते हैं। इसका उपयोग ईंधन के रूप में किया जाता है। इसे जलाने पर धुआँ नहीं निकलता।

गैस कार्बन—जिन भभकों में पत्थर के कोयले का विच्छेदक स्रवण होता है, उनकी दीवारों पर और छत पर जो कज्जली जमा हो जाती है, वह अति शुद्ध कार्बन है। यह बड़ा कठोर होता है। इसे गैस कार्बन कहते हैं। यह बिजली का अच्छा चालक है। इसके एलेक्ट्रोड बनाये जाते हैं।

अमणिभ कार्बन को यदि सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से प्रतिकृत किया जाय तो भूरा विलेय पदार्थ मिलता है, जिसे मेलिटिक ऐसिड, (melltic acid) $C_6(COOH)_6$, कहते हैं। यह बैंज़ीन षट् कार्बोक्सिलिक ऐसिड है।

```
              COOH
               |
HOOC—      /       \      —COOH
          |         |
HOOC—     |         |     —COOH
           \       /
               |
              COOH
```

लकड़ी के कोयले और पोटैसियम परमैंगनेट के योग से भी यह बनता है।

कोल गैस—कोयले को हवा की अनुपस्थिति में जब बन्द भभकों में गरम किया जाता है तो चार प्रकार के पदार्थ प्राप्त होते हैं—(१) कोल गैस, (२) कोक, (३) कोलतार और (४) अमोनियित द्रव। एक टन कोयले से लगभग १२,००० घनफुट कोल गैस बनती है अर्थात् कोयले की

१८ % (तौल से) । यदि तापक्रम १४००-१५००° रक्खा जाय तो यह पड़ता (yield) २२ % तक हो सकता है।

कोल गैस के आधुनिक कारखानों में बड़े आकार के ऊर्ध्वाधर (vertical) भभकों का प्रयोग किया जाता है, पुराने कारखानों में अनुप्रस्थ (horizontal) भभके काम आते हैं। ऊर्ध्वाधर भभकों से लाभ यह है कि बेरोक लगातार काम लिया जा सकता है। इन भभकों में अग्निजित ईंटों का एक मुखस्तम्भ (shaft) होता है जिसके शीर्ष पर गैस-रोधक एक हौपर (टोपी) होती है। इस टोपी को खोलकर बीच बीच में कोयला भभके में और छोड़ा जा सकता है।

भभकों को

चित्र ८०—कोल गैस बनाना

"उत्पादक गैस" (प्रोड्यूसर गैस) से गरम किया जाता है। यह गैस कार्बन एकौक्साइड और हवा का मिश्रण है। तापक्रम लगभग १३००° रहता है। जो गैस यहाँ से उठती हैं, वे एक पुनरुत्पादक (regenerator) में होकर जाती हैं, जहाँ इन व्यर्थ गैसों की गर्मी को भीतर आने वाली हवा ले लेती है।

भभकों से उठी गैसें फिर जल प्रेरित प्रणायकों (hydraulic mains) में जाती हैं, और वहाँ से ये द्रावकों (condenser (में पहुंचती हैं। यहाँ इनका कोलतार ठंढा होकर टंकियों में जमा हो जाता है। अब ये गैसें मार्जकों (scrubbers) में पहुँचती हैं, वहाँ पानी की झींसी (spray) से इनकी धुलाई होती है। मार्जकों में इस प्रकार इन गैसों का सब अमोनिया, और कुछ हाइड्रोसायनिक ऐसिड घुल जाता है। मार्जक से बाहर आयी गैसों में अब भी कुछ गन्धक के यौगिक जैसे कार्बन द्विसलफाइड और हाइड्रोजन सलफाइड, एवं कुछ हाइड्रोसायनिक और कार्बन द्विऑक्साइड रह जाते हैं। अतः इन गैसों को शोधकों (purifiers) में होकर प्रवाहित करते हैं। इन शोधकों में चूना और फेरिक ऑक्साइड (हाइड्रेटित) की ८ फुट मोटी तह होती है। शोधकों में प्रतिक्रियायें इस प्रकार होती हैं—

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(HS)_2 + 2H_2O$$

$$Ca(HS)_2 + CS_2 = \underset{\text{थायोकार्बोनेट}}{CaCS_3} + H_2S$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O$$

$$Fe_2S_3 \xrightarrow{HCN} Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

$$NH_3 + HCN = NH_4CN \xrightarrow[H_2S]{} NH_4CNS$$

इस प्रकार इन शोधकों में मार्जक से बचकर निकली हुई सब गैसें प्रतिक्रिया करके दूर हो जाती हैं।

कोल गैस अनेक ज्वलनशील गैसों का मिश्रण है। इसका संगठन कार्बनीकरण (carbonisation) के तापक्रम पर निर्भर है। साधारणतया कोल गैस में निम्न गैसें होती हैं—

हाइड्रोजन	४३-५५ प्रतिशत	तापजनक गैसें
मेथेन	२५-३५ "	
कार्बन एकौक्साइड	४ ११ "	

ओलिफिन, एसिटिलीन,

बेंज़ीन	२–५·५ प्रतिशत	
नाइट्रोजन	२–१२ ”	अशुद्धियाँ
कार्बन द्विऑक्साइड	०–३ ”	
ऑक्सीजन	०–१·५ ”	

अच्छी कोल गैस का तापजनक मान प्रति पौंड १६००० B.Th.U. है (प्रति घन फुट ६०० B.Th.U.)।

ब्रिटिश थर्मल यूनिट (B.Th.U.) अर्थात् अंग्रेजी ताप इकाई वह ताप है जो १ पौंड पानी को १° F गरम करने में लगता है। १ B.Th.U. = ३·६६८ किलोकेलॉरी।

कोल गैस का उपयोग जलाने और प्रकाश के काम में होता है। रासायनिक प्रतिक्रियाओं में अपचायक के रूप में अथवा निष्क्रिय वातावरण प्रदान करने के लिये भी इसका व्यवहार होता है।

उत्पादक गैस (Producr gas)—यह कार्बन एकौक्साइड और नाइट्रोजन गैस का मिश्रण है। जब दहकते कोयले के ऊपर हवा प्रवाहित की जाती है तो यह गैस बनती है।

$$2C + O_2 + (N_2) = 2CO + (N_2)$$

जो कुछ कार्बन द्विऑक्साइड बनती है, उसका भी अपचयन हो जाता है—

$$CO_2 + C = 2CO$$

गैस बनाने का "उत्पादक" (producer)—यह बेलनाकार भट्ठी ऐसा होता है (६-१२ फुट व्यास का, १०-१५ फुट ऊँचा)। अन्दर इसके आग्नेय ईंटों का अस्तर होता है, और बाहर से इस्पात का। नीचे पानी भरा होता है। पानी के सतह के कुछ ऊपर से वायु एक मोटे नल द्वारा भीतर घुसती है। लोहे की छड़ों पर रक्खा हुआ कोक या कोयला धधकता रहता है। भट्ठी के ऊपर एक टोपी (हॉपर) होता है जिससे बीच बीच में कोयला

चित्र ८१—उत्पादक गैस

और डाला जा सकता है। राखी निकालने के लिये भी एक द्वार पेंदे के पास होता है। भट्ठी की दीवार में ऊपर की तरफ एक द्वार प्रोड्यूसर गैस के निकलने का होता है।

नीचे भट्ठी में कार्बन और हवा के योग से पहले तो कार्बन द्विऑक्साइड बनता है—

$$C + O_2 = CO_2 + ९६,९६० \text{ केलारी}..(१)$$

यह गैस ऊपर धधकते कोयलों में पहुँचते पहुँचते एकौक्साइड बन जाती है—

$$CO_2 + C = 2CO - ३०,९६० \text{ केलारी}...(२)$$

पहली प्रतिक्रिया तापक्षेपक (exothermic) है और दूसरी तापशोषक (endothermic)। दोनो प्रतिक्रियाओं का संयुक्त परिणाम + ५८,००० केलॉरी हैं। इसका उपयोग उत्पादक गैस में किया जाता है।

शुद्ध हवा और शुद्ध कार्बन से बनी उत्पादक गैस में आयतन के हिसाब से ३४.७ % CO और ६५.३ % N_2 होता है, पर व्यवहार में नित्य प्रति बनायी जाने वाली गैस में कार्बन एकौक्साइड इतने से कम ही होती है। उत्पादक गैस हवा से भारी और पानी में अविलेय होती है। इसका तापमान सापेक्षतः कम है, और इसकी ज्वाला का तापक्रम भी नीचा होता है। फिर भी सस्ते होने के कारण इसका उपयोग बहुत किया जाता है। मोटर लारियाँ हमारे नगरों में उत्पादक गैस से बहुधा चलती हैं।

जल गैस (वाटर गैस)—अगर दहकते हुये कोक के ऊपर से भाप प्रवाहित की जाय तो कार्बन एकौक्साइड, कार्बन द्विऑक्साइड, और हाइड्रोजन का मिश्रण मिलेगा—

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$$
$$CO + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$$

तापक्रम	प्रतिशत भाप विभाजित	गैस का संगठन आयतन से		
		H_2	CO	CO_2
६७५°	८.८	६५.२	४.९	२९.८
८४०°	४१.०	६१.९	१५.१	२२.९
१०१०°	९४.०	४८.८	४९.७	१.५
११२५°	९९.४	५०.९	४८.५	०.६

जैसे जैसे तापक्रम बढ़ता है, कार्बन एकौक्साइड की प्रतिशत मात्रा भी बढ़ती जाती है, जैसा कि निम्न अंकों से स्पष्ट है—

साधारण जल गैस में ४६·१७ प्रतिशत H_2; ४३·७५ % CO, २·७१% CO_2 और शेष थोड़ा सा नाइट्रोजन और मेथेन होती है।

जल गैस बनाने के यंत्रों में कोक के ऊपर पहले हवा प्रवाहित करते हैं जिससे उत्पादक गैस बनती है। तापक्रम इस प्रकार ऊँचा उठ जाता है। इसको "उष्ण प्रवाह" (hot blow) कहते हैं। यह प्रवाह १० मिनट तक रहता है। जब कोयले का तापक्रम बहुत ऊँचा उठ गया तो १ मिनट तक पानी की भाप प्रवाहित करते हैं। इसे "शीत प्रवाह" (cold blow) कहते हैं। जल गैस बनने पर तापक्रम फिर १०००° के नीचे पहुँच जाता है। अब फिर "उष्ण प्रवाह" करते हैं। बारीबारी से दोनों प्रवाह करते रहते हैं।

जल गैस का तापजनक मान काफी ऊँचा है (२८०-३१० B.Th.U. प्रति घन फुट)। इसकी ज्वाला छोटी पर गरम होती है। अतः इसका उपयोग गला कर जोड़ने में (welding) होता है। इस जल-गैस में हाइड्रोजन होता है, अतः बहुत सी जगहों में हाइड्रोजन गैस इस विधि से तैयार करते हैं। यह "कार्बनकृत जल गैस" बनाने के भी काम आती है।

"कार्बनकृत जल गैस"—(Carburetted water gas)—कोल गैस की अपेक्षा जल गैस का तापजनक मान बहुत कम है। कभी कभी कोल गैस को हलका करने के लिये जल गैस का उपयोग करते हैं। अतः यह भी आवश्यकता पड़ती है कि किसी प्रकार जल गैस का तापजनक मान कुछ बढ़ा दिया जाय। यह उद्देश्य जल गैस के कार्बनीकरण से सिद्ध होता है। पेट्रोलियम तेल के भंजन से जो हाइड्रोकार्बन निकलते हैं, उन्हें जल गैस में मिला दिया जाता है।

इसे बनाने के विधान में पहले तो पानी की भाप को कोयले पर प्रवाहित करके वाटर गैस बनाते हैं। फिर यह गैस "कार्बनीकारक" (carburetter) स्तम्भ में जाती है, जिसमें ऊपर से पेट्रोलियम तेल गिरता रहता है। गरमी पाकर तेल का भंजन (cracking) होता है। फिर वाटर गैस और हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण अतितापकों (superheaters) में ले जाते हैं और वहाँ से फिर गरम शोधकों (purifier) में।

कार्बनीकृत जल गैस में निम्न चीजें होती हैं—

H_2	३४–३८ %	CO_2	०.२–२·२ %
CO	२३–२८ %	असंतृप्त हाइड्रोकार्बन	१३–१६ %
संतृप्त हाइड्रोकार्बन	१७–२१%	N_2	२·५–५ %

इस गैस का उपयोग कोल गैस के साथ साथ गरम करने और प्रकाश देने दोनों में होता है।

अर्धजल गैस—(Semi-water gas)—उत्पादक गैस में ३०% गरमी नष्ट हो जाती है, यदि इस गैस का वहीं उपयोग न कर लिया जाय जहाँ यह बनायी जाती है। कार्बन और हवा के योग से जो प्रतिक्रियायें होती हैं, वे तापक्षेपक हैं; पर भाप और कार्बन वाली प्रतिक्रिया तापशोषक है। अतः यदि हम दहकते कोयले पर भाप और हवा दोनों का मिश्रण प्रवाहित करें तो उत्पादक गैस और जल गैस दोनों का लाभ मिल सकेगा। कार्बन-हवा के योग से प्रदत्त ताप का उपयोग कार्बन-भाप वाली प्रतिक्रिया में हो जायगा।

इस प्रकार दहकते कार्बन पर पानी की भाप और हवा के मिश्रण को प्रवाहित करने पर जो गैस मिलती है उसे "अर्ध-जल गैस" कहते हैं। इसमें २७ % CO; १०·६ % H_2, ४·५% CO_2, ५६·३२ % N_2 और शेष अंश मेथेन आदि का होता है।

मिट्टी के तेल की गैस—प्रयोगशालाओं में बर्नरों में जलाने के लिये जिस गैस का प्रयोग होता है वह मिट्टी के तेल (केरोसीन) से बनायी जाती है। इस तेल के भंजन (cracking) करने पर अनेक गैसें निकलती हैं जो ज्वलनशील हैं। इस गैस के कारखाने में मिट्टी का तेल लोहे के भभके के रक्त-तप्त पृष्ठ पर थोड़ा थोड़ा चुआया जाता है। तेल की बूँद जैसे ही भभके पर पड़ी, यह वाष्पीभूत हुई और गरमी के कारण इसका भंजन भी हो गया। मेथेन और एथिलीन श्रेणी के अनेक हाइड्रोकार्बन बनते हैं। यह जलप्रेरित प्रणायकों में होते हुए मार्जकों में पहुँचते हैं, जहाँ पानी से इनकी धुलायी होती है, और गैसों के साथ आया कीचड़ (तार कोल) दूर कर लिया जाता है। फिर गैस के बड़े बड़े संग्राहकों (gas holder) में इन्हें भर लेते हैं।

कार्बन के यौगिक

ऑक्साइड—कार्बन के ४ ऑक्साइड ज्ञात हैं—

(१) मेलिटिक एनहाइड्राइड, $C_{12}O_9$
(२) कार्बन सबौक्साइड, C_3O_2
(३) कार्बन एकौक्साइड, CO
(४) कार्बन द्विग्रॉक्साइड, CO_2

इनके अतिरिक्त C_5O_2 भी सन्दिग्ध रूप से बताया जाता है।

मेलिटिक अनुद या-एनहाइड्राइड, $C_{12}O_9$—अमणिभ कार्बन और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से जो बेंजीन षट् कार्बोक्सिलिक ऐसिड बनता है उसे मेलिटिक ऐसिड कहते हैं। इसका उल्लेख पहले किया जा चुका है। समीप के दो कार्बोक्सिलिक समूहों में से एक-एक अणु पानी का निकल जाय तो मेलिटिक एनहाइड्राइड रह जावेगा—

$$C_6(COOH)_6 - 3H_2O \rightarrow C_{12}O_9$$

कार्बन सबौक्साइड, C_3O_2—यह मेलोनिक ऐसिड (या उसके एस्टर) को फॉसफोरस पंचौक्साइड द्वारा प्रतिकृत करके (३००° और १२ mm दाब पर) बनाया जाता है।

$$CH_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \rightarrow C_3O_2 + 2H_2O$$

$$CH_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} \rightarrow C_3O_2 + 2H_2O + 2C_2H_4$$

इस गैस में तीक्ष्ण गन्ध होती है। बर्फ में ठंढा करने पर द्रव देती है जिसका क्वथनांक ६° है। हलके से गरम करने पर ही विभाजित हो जाती है। यह धूमवान नीली ज्वाला से जलती है।

$$C_3O_2 + 2O_2 = 3CO_2$$

कार्बन एकौक्साइड, CO—इसके बनाने की विधियाँ निम्न हैं—

(१) कार्बन द्विऑक्साइड को काँच की दहन नली में तप्त कोयले पर प्रवाहित करके (उत्पादक गैस देखो)—

$$CO_2 + C = 2CO$$

नली से बाहर निकली हुई गैसों को पोटाश विलयन में यदि प्रवाहित किया जाय तो शेष बचा कार्बन द्विऑक्साइड शोषित हो जायगा।

(२) फॉर्मिक ऐसिड या ऑक्ज़ेलिक ऐसिड में से सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा पानी निकाल कर—

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

फार्मिक ऐसिड से अकेला कार्बन एकौक्साइड निकलता है, पर ऑक्ज़ेलिक ऐसिड से कार्बन एकौक्साइड और द्विऑक्साइड दोनों गैसें निकलती हैं। कास्टिक पोटाश विलयन में द्विऑक्साइड गैस सोख ली जा सकती है।

सोडियम फॉर्मेट और सलफ्यूरिक ऐसिड को परस्पर गरम करने पर सुविधापूर्वक एकौक्साइड बनता है—

$$HCOONa + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O + CO$$

(३) पोटैसियम फेरोसायनाइड और सांद्र सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से (हलके ऐसिड से HCN निकलता है)—

$$K_4Fe(CN)_6 + 8H_2SO_4 + 6H_2O$$
$$= 4KHSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6CO$$

(४) दहकते हुये कोयले पर भाप प्रवाहित करके—("जल गैस" देखो)

$$H_2O + C = CO + H_2 — २८ \text{ कैलॉरी}$$

गुण—यह नीरंग गैस है जिसमें कोई स्वाद या गन्ध नहीं होता। यह बहुत ही विषैली है, यह खून के हीमोग्लोबिन के साथ कार्बोक्सि-हीमोग्लोबिन बनाती है। यदि खून की आधी हीमोग्लोबिन इस प्रकार संयुक्त हो जाय तो प्राणी की मृत्यु हो जाती है। जिन कारखानों के पास धुआँ बहुत होता है, या जहां कोल गैस होती हैं, वहाँ इस विष से ग्रस्त होने की संभावना बहुत होती है।

इस गैस का घनत्व वायु के घनत्व के बराबर ही है। द्रव कार्बन एकौ-क्साइड का क्वथनांक—१९०° और द्रवांक—२०७° है। यह स्थायी गैस है। गरम करने पर भी नहीं विभाजित होती। हवा के साथ विस्फोट मिश्रण बनाती है। विस्फोट* होने पर द्विऑक्साइड बनता है—

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

कार्बन एकौक्साइड बिलकुल शिथिल ऑक्साइड है, अतः यह क्लोरीन से संयुक्त होकर **कार्बोनिल क्लोराइड, या फॉसजीन गैस**, $COCl_2$, देता है—

$$CO + Cl_2 = O = C\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

यदि एकौक्साइड गैस और गन्धक की वाष्पों को गरम नली में होकर प्रवाहित किया जाय तो **कार्बोनिल सलफाइड**, COS, बनेगा।

कार्बन एकौक्साइड और गरम कास्टिक सोडा के योग से सोडियम फॉर्मेट बनता है—

$$CO + NaOH = HCOONa$$

कार्बन एकौक्साइड क्यूप्रस क्लोराइड के साथ एक संयोजन यौगिक (योगशील यौगिक) बनाता है।

$$CuCl + CO = CuCl.CO$$

यदि क्यूप्रस क्लोराइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन में कार्बन एकौक्साइड गैस प्रवाहित की जाय, तो यह गैस सोख ली जावेगी। विलयन के सूखने पर रवेदार यौगिक $CuCl.CO.2H_2O$ बनता है। यह यौगिक तभी बनता है, जब पानी या अमोनिया भी मौजूद हो। निर्जल एलकोहल में क्यूप्रस क्लोराइड इस गैस का शोषण नहीं करता।

अनेक धातुयें कार्बन एकौक्साइड के साथ कार्बोनिल बनाती हैं। जैसे निकेल कार्बोनिल $Ni(CO)_4$, कोबल्ट कार्बोनिल $Co(CO)_3$ और $Co_2(CO)_8$; लोह कार्बोनिल $Fe(CO)_4$ और $Fe(CO)_5$, रुथेनियम-कार्बोनिल, $Ru(CO)_2$।

कार्बन एकौक्साइड प्रबल अवकारक गैस है। यह लेड ऑक्साइड को सीसा में परिणत कर देती है—

*सन् १८८० में डिक्सन (Dixon) ने यह देखा कि पूर्णतः सुखायी गयी कार्बन एकौक्साइड सर्वथा शुष्क ऑक्सीजन के साथ विस्फोट नहीं देती।

$$CO + PbO = Pb + CO$$

यह ६०° पर आयोडीन पंचौक्साइड I_2O_5, को अपचित करके आयोडीन देता है—

$$I_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + I_2$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग कार्बन एकौक्साइड के अनुमापन में होता है।

फॉसजीन या कार्बोनिल क्लोराइड, $COCl_2$—यह कहा जा चुका है कि कार्बन एकौक्साइड और क्लोरीन के योग से फॉसजीन गैस बनती है। यह योग सूर्य की रोशनी में होता है; अथवा दोनों गैसों को तप्त जान्तव कोयले पर प्रवाहित करने पर होता है। जॉन डेवी (John Davy) ने १८११ में इस विषैली गैस का पता लगाया था।

कार्बोनिल क्लोराइड बनाने की दूसरी विधि कार्बन चतुः क्लोराइड और धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से है—

$$CCl_4 + 2SO_3 = COCl_2 + S_2Cl_2O_5$$

इस क्लोराइड को कार्बोनिक ऐसिड का ऐसिड-क्लोराइड माना जा सकता है—

$$CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \rightarrow CO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

कार्बोनिक ऐसिड फॉसजीन

यह अमोनिया के साथ यूरिया देता है—

$$CO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + NH_3 \rightarrow CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2HCl$$

यूरिआ

यह ठंढे होने पर द्रव हो जाता है। नीरंग द्रव का क्वथनांक ८.२° है।

कार्बोनिल सलफाइड, COS—इसे कार्बन ऑक्सि सलफाइड भी कहते हैं। सन् १८६७ में थान (Than) ने कार्बन एकौक्साइड और गन्धक वाष्पों को तप्त नली में प्रवाहित करके इसे पहली बार बनाया था—

$$CO + S = COS$$

यह रक्ततप्त कोयले पर गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करके भी बनाया जा सकती है।

$$SO_2 + 2C = COS + CO$$

पर इसके बनाने की सबसे सरल विधि हलके सलफ्यूरिक ऐसिड (५ आयतन ऐसिड, ४ आयतन पानी) और अमोनियम थायोसायनेट की २०° पर प्रतिक्रिया से है। थायोसायनेट का उदविच्छेदन इस प्रकार होता है—

$$NH_4CNS \rightarrow NH_3 + HCNS$$
$$HCNS + H_2O = NH_3 + COS$$

प्रतिक्रिया में कुछ HCN और CS_2 भी बनते हैं। गैस को कास्टिक पोटाश के सान्द्र विलयन में प्रवाहित करने पर HCN दूर हो जाता है। फिर गैस को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में होकर और फिर त्रिमेथिल फॉसफीन, $P(CH_3)_3$, पिरिडिन, और नाइट्रोबैंज़ीन के मिश्रण में प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर CS_2 भी दूर हो जाता है।

कार्बोनिल सलफाइड नीरंग, निःस्वाद गैस है जो पानी में कुछ कम पर टोल्वीन में अच्छी तरह विलेय है। १२·५ वायुमंडल दाब पर ०° पर द्रवीभूत होती है; क्वथनांक–५०.२° और द्रवणांक—१३८·२° है। यह बहुत ज्वलनशील है, और नीली, कुछ धूमवान ज्वाला से जलती है। आर्द्र अवस्था में यह ऑक्सीजन के साथ विस्फोट भी देती है—

$$2COS + 3O_2 = 2SO_2 + 2CO_2$$

यदि गरम प्लैटिनम तार की कुंडली इसमें छोड़ी जाय तो इसमें से कार्बन एकौक्साइड मिलता है—

$$COS \rightarrow CO + S$$

क्योंकि प्रतिक्रिया में गन्धक ठोस है, अतः आयतन में कोई अन्तर नहीं आता।

जलीय विलयनों में कार्बोनिल सलफाइड का उदविच्छेदन होकर पहले थायोलकार्बोनिक ऐसिड, OH. CO. SH, बनता है, और फिर हाइड्रोजन सलफाइड—

$$COS + H_2O \rightleftharpoons OH.CO.SH \rightleftharpoons H_2S + CO_2$$

इसके जलीय पोटाश या एलकोहलिक पोटाश के साथ पोटैसियम सलफाइड और कार्बोनेट बनते हैं—

$$COS + 4KOH = K_2S + K_2CO_3 + 2H_2O$$

कार्बन एकौक्साइड का संगठन—कार्बोनिल क्लोराइड और सलफाइड के अध्ययन के अनन्तर हम कार्बन एकौक्साइड के सूत्र की आलोचना कर सकते हैं। यह तो स्पष्ट है कि इसके अणु में एक परमाणु कार्बन का और एक ऑक्सीजन का है। यूडियोमीटर में एक आयतन एकौक्साइड को आधे आयतन ऑक्सीजन के साथ विस्फुटित किया जाय तो १ आयतन कार्बन द्विऑक्साइड बनता है।

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$$

अतः यदि द्विऑक्साइड का सूत्र CO_2 है, तो एकौक्साइड का CO हुआ। इसे हम निम्न रूपों में लिख सकते हैं—

$$=C=O;\ C=O;\ C\equiv O$$

ऋणाणु सिद्धान्त के आधार पर पहले दो सूत्र तो एक ही हैं, और ऐसे अणु को व्यक्त करते हैं जो अति ध्रुवीय होना चाहिए क्योंकि इसमें एक ओर ४ ऋणाणु हैं और दूसरी ओर दो—

$$=C=O \qquad \overset{\circ}{\underset{\circ}{:}}C\,\overset{\times}{\underset{\times}{:}}\,O\overset{\times}{\underset{\times}{}}$$

(× ऋणाणु ऑक्सीजन के, ∘ ऋणाणु कार्बन के)

$$C=O \qquad \overset{\circ}{\underset{\circ}{:}}C\,\overset{\times}{\underset{\circ}{:}}\,O\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{}}$$

तीसरे सूत्र से भी ध्रुवीय यौगिक मिलेगा—

$$C\overset{\circ\circ\times\times}{\underset{\circ\circ\times\times}{}}O\overset{\times}{\underset{\times}{}}$$

पर वास्तव में कार्बन एकौक्साइड ध्रुवीय नहीं है। अतः इसके ये तीनों सूत्र ग़लत हैं। इसे चौथे निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त करना पड़ेगा।

$$C \overset{\rightarrow}{\equiv} O \qquad \overset{\circ}{\underset{\circ}{:}}C\overset{\circ\times\times}{\underset{\circ\times\times}{}}O\overset{\times}{\underset{\times}{}}$$

इसमें बीच में ६ ऋणाणु और दोनों ओर दो-दो ऋणाणु हैं। यह सूत्र इस प्रकार समतुलीय होने से अध्रुवीय अणु की रचना व्यक्त करता है।

इसकी पुष्टि इससे भी होती है, कि कार्बन एकौक्साइड दाता (donor) है। इसने ऋणाणुओं का एक युग्म देकर नई धातुओं के कार्बोनिल और $[Pt(NH_3)_2(CO)_2]Cl_2$ के समान यौगिक बनाता है। इसका परावतनिक (parachor) मान भी इसी की पुष्टि करता है।

कार्बन द्विऑक्साइड, CO_2—पुराने कुओं की भ्रष्ट हवा (foul air)

से परिचय तो हमारा पुराना है। बन्द कमरों में जो घुटन होती है उसका अनुभव भी अति प्राचीन है। अंगूर, महुये या जौ की शराब बनते समय जो गैस निकलती है उसका निरीक्षण भी पुरानी बात है। १६ वीं शताब्दी में वैन हेलमांट (van Helmont) ने खड़िया और सिरके की प्रतिक्रिया से मिली गैस का भी उल्लेख किया है। सन् १७७४ में बर्गमेन (Bergman) ने इसका विशद अध्ययन किया और बाद को लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने इसकी रचना ठीक प्रकार से व्यक्त की।

१० सहस्र भाग वायु में कार्बन द्विऑक्साइड ३ भाग उपस्थित है। इसकी विद्यमानता जीवन में बड़ा महत्त्व रखती है। वनस्पति जीवन और प्राणिजीवन भी इस पर निर्भर है। पेड़ पौधों में जितना कार्बन है, वह जमीन से नहीं मिलता बल्कि हवा की इस गैस से ही। हम लोगों के शरीर का कार्बन वनस्पतिक पदार्थों से मिलता है। हम भोजन खा कर उसके कुछ कार्बन को शरीर में संग्रह कर लेते हैं, और

चित्र —प्रकृति में कार्बन चक्र

कुछ पेट में ईंधन की तरह जलता है जिससे हमें शक्ति मिलती है। यह

ईंधन जला कर हम भी श्वास द्वारा कार्बन द्विऑक्साइड बाहर वायु में फेंकते हैं। इस प्रकार कार्बन भी वायु में चला जाता है। सूर्य के प्रकाश में वनस्पतियाँ अपने क्लोरोफिल की सहायता से फिर कार्बन द्विऑक्साइड ग्रहण करती हैं, और इसका विभाजन करके कार्बन अपने पास रख लेती हैं, और हमारे उपयोग का ऑक्सीजन हवा को दे देती हैं। इस प्रकार कार्बन द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन का चक्र निरंतर चलता रहता है।

कार्बन द्विऑक्साइड बनाने की विधियाँ चार प्रकार की हैं—

(१) कार्बन और इसके यौगिकों को जला कर।

(२) कार्बोनेटों को तपा कर।

(३) कार्बोनेट और ऐसिडों के योग से।

(४) किण्व की प्रतिक्रिया द्वारा जैसे कि शराब बनाते समय।

साधारणतया ईंधन के जलाने पर जो कार्बन द्विऑक्साइड बनता है, वह व्यर्थ जाता है। व्यापारिक मात्रा पर यह गैस कार्बोनेटों को तपा कर बनाते हैं जैसे कि चूने के पत्थर से भट्ठों में—

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

इसी प्रकार मेगनीशियम कार्बोनेट से—

$$MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$$

प्रयोगशालाओं में यह गैस संगमरमर पत्थर के टुकड़ों और ऐसिडों के योग से बनायी जाती है—

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$
संगमरमर

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$
खड़िया

शराब बनते समय ग्लूकोज़ और इसी प्रकार की अन्य शर्करायें निम्न प्रकार कार्बन द्विऑक्साइड गैस देती हैं—

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$$
एलकोहल

शराब के कारखानों में से इस प्रकार पीपों में से निकली हुई गैस का उपयोग सोडा वाटर के व्यापार में होता है।

कार्बन द्विऑक्साइड यदि बिलकुल शुद्ध बनाना हो तो सोडियम बाइकार्बोनेट को गरम करना चाहिये—

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

या सोडियम कार्बोनेट को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत करना चाहिये—

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

१ भाग सोडियम कार्बोनेट को ३ भाग सोडियम या पोटैसियम द्विक्रोमेट के साथ गरम करके भी शुद्ध गैस बनती है—

$$Na_2CO_3 + Na_2Cr_2O_7 = 2Na_2CrO_4 + CO_2$$

बेकिंग पाउडर, अर्थात् पावरोटी, बिसकिट आदि बनाने में जो चूर्ण काम आता है, उसमें सोडियम बाइकार्बोनेट और टारटेरिक ऐसिड के समान कोई मिश्रण होता है। शुष्क रहने पर तो यह कार्बन द्विऑक्साइड नहीं देता; पर पानी पड़ने पर यह गैस निकलती है। पकाते समय गरम किये जाने पर यह गैस फैलती है—

$$2NaHCO_3 + \underset{\text{टारटेरिक ऐसिड}}{[CH(OH)COOH]_2} =$$

$$\underset{\text{टारट्रेट}}{[CH(OH)COONa]_2} + 2CO_2 + 2H_2O$$

गुण—कार्बन द्विऑक्साइड गैस नीरंग होती है। इसमें हलका सा मीठा स्वाद होता है, और इसीलिये इसका विलयन स्वादिष्ट लगता है। यह विषैली नहीं है, पर हाँ, इससे श्वास का काम नहीं निकाला जा सकता। पर श्वासकेन्द्रों को यह उत्तेजित कर देती है। अतः यदि किसी का दमघुट रहा हो तो उसे ऑक्सीजन और कार्बन द्विऑक्साइड का मिश्रण सुँघाना लाभदायक है। बन्द कमरों में जो उमस होती है, वह वस्तुतः इस गैस की उपस्थिति के कारण नहीं है। यह तो अत्यन्त आर्द्रता, वायु प्रवाह के अभाव, आदि के कारण है।

यदि गैस पर अधिक दाब डाला जाय अथवा इसे अच्छी तरह ठंढा किया जाय तो यह द्रवीभूत हो सकती है। गैस सिलिण्डर के मुँह के पास से जब गैस निकलते समय एकदम फैलती है, तो इतनी ठण्ढी हो जाती है कि यह बर्फ के समान जम जाती है। द्रव कार्बन द्विऑक्साइड और ऐमिल ऐसीटेट या ईथर के मिश्रण की सहायता से हमें—१००° तापक्रम मिल सकता है। ठोस कार्बन द्विऑक्साइड बिना गले ही वाष्पीभूत होने लगता है। इसका ऊर्ध्वपातन तापक्रम १ वायुमंडल दाब पर—७८·२° है। ठोस कार्बन द्विऑक्साइड को "शुष्क बर्फ" (dry ice) और "शुष्क शीत" (dricold) भी कहते हैं। बर्फ जमाने की मशीनों में इसका व्यवहार होता है।

१५° और सामान्य दाब पर १ आयतन पानी में १·००२ आयतन कार्बन द्विऑक्साइड घुलती है। सोडावाटर की बोतलों में विलयन ८ वायुमंडल दाब पर बनाया जाता है। लगभग ०·२% सोडा भी पानी में घोल दिया जाता है। सभी प्राकृतिक पानियों में यह गैस थोड़ी बहुत घुली हुई है। इसी लिये पानी के भीतर भी कुछ पौधे उगाये जा सकते हैं।

कार्बन द्विऑक्साइड स्थायी गैस है और आसानी से विभाजित नहीं होती। इसमें कोई पदार्थ जलता भी नहीं है, केवल सोडियम, पोटैसियम और मेगनीशियम इसके अपवाद हैं। मेगनीशियम का तार इसमें जलता है, और कार्बन मुक्त हो जाता है—

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$$

पर सोडियम के से साथ प्रतिक्रिया में कार्बोनेट बनता है—

$$3CO_2 + 4Na = 2Na_2CO_3 + C$$

पोटैसियम के साथ २३०°–२४०° पर जो प्रतिक्रिया होती है उसमें १७ प्रतिशत तक पोटैसियम ऑक्ज़ेलेट भी बनता है—

$$2K + 2CO_2 = K_2\ C_2O_4$$

हाइड्रोजन गैस के साथ यदि इसका मिश्रण तपाया जाय तो कुछ कार्बन एकौक्साइड भी बनता है।

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$$

पानी में घुल कर कार्बन द्विऑक्साइड कार्बोनिक ऐसिड देता है जो द्विभास्मिक ऐसिड है। इसका आयनीकरण इस प्रकार होता है—

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{--}$$

इस अम्ल के विघटन स्थिरांक इस प्रकार हैं--

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = ३\cdot०४ \times १०^{-७} \text{ (१८° पर)}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = ६ \times १०^{-११} \text{ (२५° पर)}$$

कार्बन द्विऑक्साइड को वस्तुतः इस कार्बोनिक ऐसिड का अनुद या ऐनहाइड्राइड समझना चाहिये। यह ऐसिड द्विभास्मिक है, इसलिये इसके दो प्रकार के लवण बनते हैं--सामान्य कार्बोनेट, जैसे Na_2CO_3 और बाइकार्बोनेट जैसे, $NaHCO_3$। यदि क्षार आधिक्य में होगा तो सामान्य कार्बोनेट बनेंगे--

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

पर यदि कार्बन द्विऑक्साइड आधिक्य में होगा तो बाइकार्बोनेट बनेगा—

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$

अथवा $$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3$$

चूने के पानी में कार्बन द्विऑक्साइड बुदबुदाने से कैलसियम कार्बोनेट का सफेद अवक्षेप आता है। पर यदि देर तक यह गैस बुदबुदायी जाय तो यह अवक्षेप घुल जाता है क्योंकि कैलसियम बाइकार्बोनेट बनता है जो विलेय है—

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

वनस्पतियाँ कार्बन द्विऑक्साइड का शोषण करके पहले फॉर्मेलडीहाइड, HCHO, बनाती हैं, जिसके बहुलीकरण (polymerisation) से शर्करायें बनती हैं—

$$CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2 \uparrow$$
$$6CH_2O \quad = C_6H_{12}O_6$$
शक्कर

कार्बन द्विऑक्साइड गरम किये जाने पर कार्बन एकौक्साइड और ऑक्सीजन में थोड़ा सा विघटित होता है; पर यदि तापक्रम ऊँचा हो तो बहुत अधिक।

$$2CO_2 \rightleftharpoons CO + O_2$$

भिन्न-भिन्न तापक्रमों पर यह विघटन इस प्रकार है—

तापक्रम °A	१०००°	२०००°	३०००°	३५००°
प्रतिशत विघटन	०·००००२५	२·०५	५४·८	८३·२

परकार्बोनेट—यदि पोटैसियम कार्बोनेट से संतृप्त विलयन का १०° से १५° के बीच में विद्युत्‌विच्छेदन किया जाय (ऐनोड प्लैटिनम का लेकर), और ऐनोड को रन्ध्रमय सेल में रक्खा जाय तो नील श्वेत अमणिभ अवक्षेप आता है जो पोटैसियम परकार्बोनेट का है!

इसे शीघ्रतापूर्वक ठंढे पानी, एलकोहल और ईथर से धोया जा सकता है और फिर P_2O_5 पर सुखाया जा सकता है। शुष्कावस्था में यह मामूली तापक्रम पर स्थायी है। पर पानी के सम्पर्क में विभाजित होकर ऑक्सीजन देता है।

सोडियम कार्बोनेट के ६% विलयन को ०° पर विद्युत् विच्छेदित करके **सोडियम परकार्बोनेट** $Na_2 C_2 O_6$, बना सकते हैं। सोडियम कार्बोनेट और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से एक मणिभीय पदार्थ बनता है, जिसका संघटन पहले $Na_2 CO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2 O_2 \cdot H_2 O$ समझा जाता था; पर अब तो इसे सोडियम कार्बोनेट जिसमें मणिभीकरण का हाइड्रोजन परौक्साइड हो ($Na_2 CO_3 \cdot 1\frac{1}{2} H_2 O_2$) मानते हैं।

पोटैसियम आयोडाइड के ठंढे विलयन में परकार्बोनेट डालने पर **फौरन** आयोडीन निकलता है—

$$K_2C_2O_6 + 2KI = 2K_2CO_3 + I_2$$

सोडियम परौक्साइड और एलकोहल के मिश्रण में कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करने पर सोडियम परकार्बोनेट, $Na_2\ C_2\ O_6$, बनता है। यह सोडियम परौक्साइड से संयुक्त होकर **सोडियम परएक-कार्बोनेट**, Na_2CO_4, देता है—

$$Na_2C_2O_6 + Na_2O_2 = 2Na_2CO_4$$

यह पोटैसियम आयोडाइड से आयोडीन **धीरे-धीरे** देता है।

एलकोहल और पोटैसियम परौक्साइड पर कार्बन द्विऑक्साइड के योग से एक दूसरा पोटैसियम परकार्बोनेट, $K_2\ C_2\ O_6$, बनता है। यह पहले पोटैसियम कार्बोनेट के समान तत्काल आयोडीन पोटैसियम आयोडाइड से नहीं देता। इस बात में यह भिन्न है। इस प्रकार दो पोटैसियम परकार्बोनेट मिले—ऐलफा और बीटा; इन दोनों को निम्न प्रकार चित्रित किया जा सकता है—

(१) ऐ०-KO.CO.O.O.CO.OK (२) बी०-KO.O.CO.O.CO.OK
(विद्युत् विच्छेदन से)

सोडियम परएककार्बोनेट को Na.O.O.COONa लिखेंगे।

इन सबका संबंध इस प्रकार है—

OH. CO. OH	O. COOH | OH	O. COOH | O.COOH
कार्बोनिक ऐसिड	परएककार्बोनिक ऐसिड	परकार्बोनिक ऐसिड

कार्बन द्विसलफाइड, CS_2 —श्वेत तप्त कार्बन पर गन्धक की प्रतिक्रिया करने पर यह बनता है। प्रयोगशाला में इसका बनाना कठिन है। व्यापारिक मात्रा में तैयार करने के लिये स्तंभाकार भट्टा बनाते हैं जिसमें कोक भरा होता है। भट्टे के आधार के पास कार्बन के दो बड़े एलेक्ट्रोड लगे होते हैं। इनके द्वारा बिजली प्रवाहित करके कोक को उच्च तापक्रम तक दहका लिया जाता है। पार्श्व से गन्धक भट्टे में डालते हैं। यह पिघल कर जब उड़ता है तो इसकी बाष्पें कार्बन से संयुक्त हो जाती हैं—

$$C + 2S = CS_2$$

स्तम्भ के ऊपरी मुँह से निकलने के बाद इन बाष्पों को ठंढा कर लिया

चित्र ८३—कार्बन द्विसलफाइड बनाना

जाता है। इस प्रकार प्राप्त कार्बन द्विसलफाइड को स्रवित करके फिर और शुद्ध कर लेते हैं।

यह नीरंग द्रव है जिसमें बुरी गन्ध होती है (कहा जाता है कि अति शुद्ध कार्बन द्विसलफाइड में ईथर की सी सुगन्ध होती है)। इसकी वाष्पें विषैली होती हैं। यह ४६° पर उबलता है। यह विस्फोटक भी है, और जल्दी आग पकड़ लेता है। यह स्वयं पानी में नहीं घुलता, पर कार्बोनिक पदार्थों के लिये यह अच्छा विलायक है। गन्धक, फॉसफोरस, और आयोडीन भी इसमें घुलते हैं। जलने पर यह गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

कार्बन द्विसलफाइड क्लोरीन के योग से कार्बन चतुःक्लोराइड (क्कथनांक ७७°) और सलफर क्लोराइड (क्कथनांक १३८°) देता है—

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

इन दोनों को आंशिक स्रवण द्वारा अलग किया जा सकता है।

यदि हम कार्बन द्विसलफाइड को कार्बन का अम्लीय सलफाइड मानें, तो यह क्षार-सलफाइडों के साथ गलाने पर **थायोकार्बोनेट** देगा।

जैसे $Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3$ (थायोकार्बोनेट)

$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ (कार्बोनेट)

कार्बन द्विसलफाइड और हाइड्रोजन के मिश्रण को तप्त प्लैटिनीकृत झाँवां (pumice) पर अथवा तप्त निकेल पर प्रवाहित किया जाय तो हाइड्रोजन सलफाइड मिलेगा।

$$CS_2 + 2H_2 = C + 2H_2S$$

त्रिएथिल फॉसफीन को ईथर में घोला जाय और फिर कार्बन द्विसलफाइड से इसका योग हो तो लाल मणिभीय एक पदार्थ मिलता है जो $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$ है—

```
CS—P(C2 H5)3
 \   /
   S
```

रक्ततप्त ताँबे पर कार्बन द्वि सलफाइड की वाष्पें प्रवाहित होने पर कार्बन मुक्त हो जाता है और क्यूप्रस सलफाइड बनता है।

$$CS_2 + 4Cu = C + 2Cu_2S$$

पानी की भाप और कार्बन द्विसलफाइड की वाष्पें रक्ततप्त ताँबे पर प्रवाहित होने पर मेथेन देती हैं।

$$CS_2 + 6Cu + 2H_2O = CH_4 + 2CuO + 2Cu_2S$$

कार्बन सबसलफाइड, C_3S_2—यह कार्बन सबौक्साइड, C_3O_2, की जाति का है। यदि कार्बन का कैथोड, और एण्टीमनी (जिसमें ७% कार्बन भी हो) का ऐनोड लेकर कार्बन द्विसलफाइड के भीतर विद्युत् चाप बनाया जाय, तो कार्बन सबसलफाइड बनता है। इसका शून्य में स्रवण किया जा

सकता है यदि वाष्पों को—४०° पर ठंडा किया जाय। यह नारंगी रंग का चूर्ण है जिसका द्रवणांक —०·५° है। इसका सूत्र C_3O_2 के समान S:C:C:C:S है। इसमें तीक्ष्ण गन्ध होती है, और आँखों से आँसू बहुत गिराता है। यह ब्रोमीन से संयुक्त होकर ब्रोमाइड, $C_3S_2Br_6$, देता है।

कार्बन एकसलफाइड, $(CS)_n$—कार्बन द्विसलफाइड को धूप में रक्खा जाय तो एक भूरा-सा चूर्ण मिलता है। संभवतः इसमें कार्बन एक-सलफाइड भी हो। थोड़ी सी आयोडीन की उपस्थिति में कार्बन द्विसलफाइड और क्लोरीन के मिश्रण को बन्द नली में गरम करने पर थायोकार्बोनिल क्लोराइड, $CSCl_2$, बनता है। ये दोनों यौगिक क्रमशः CO, और $COCl_2$ की जाति के हैं।

थायोकार्बोनिल क्लोराइड कार्बन द्विसलफाइड और फॉसफोरस पंच-क्लोराइड के योग से १००° पर बन्द नली में गरम करने पर भी बनता है।

$$CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3$$

यह दुर्गन्धमय द्रव है जिसका क्वथनांक ७३·५° है। निकेल कार्बोनिल के योग से यह ठोस एकसलफाइड, $(CS)_n$, देता है।

कार्बन सलफोसेलेनाइड, CSSe, और **कार्बन सलफोटेल्यूराइड** CSTe—यदि ग्रेफाइट का कैथोड लेकर और सेलीनियम और ग्रेफाइट के मिश्रण का ऐनोड लेकर कार्बन द्विसलफाइड के भीतर विद्युत् चाप चलाया जाय तो कार्बन सलफोसेलेनाइड बनेगा जो पीला द्रव है। ऐनोड में यदि सेलीनियम की जगह टेल्यूरियम लिया जाय तो कार्बन सलफोटेल्यूराइड बनेगा जो लाल द्रव है।

थायोकार्बोनिक ऐसिड—यदि कार्बन द्विसलफाइड को कास्टिक सोडा के सान्द्र विलयन के साथ ज़ोर से हिलाया जाय तो यह धीरे धीरे घुलने लगता है। विलयन में सोडियम कार्बोनेट के अतिरिक्त एक नया लवण, **सोडियम थायोकार्बोनेट,** Na_2CS_3 बनता है (कार्बोनेट के ऑक्सीजनों के स्थान में इसमें गन्धक है)।

$$6NaOH + 3CS_2 = 2Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3H_2O$$

कास्टिक सोडा के स्थान में यदि सोडियम सलफाइड का प्रयोग किया जाय तो प्रतिक्रिया और वेग से होगी—

$$Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3$$

सोडियम हाइड्रोजन सलफाइड के एलकोहलिक विलयन में कार्बन द्विसलफाइड डालने पर शुद्ध थायोकार्बोनेट बनता है। ईथर छोड़ने पर इसके हलके नारंगी रंग के रवे बनते हैं जो $Na_2CS_3 \cdot H_2O$ हैं।

सोडियम थायोकार्बोनेट को अम्लीकृत करने पर लाल तेल मिलता है जो **परथायोकार्बोनिक ऐसिड,** H_2CS_4, का है।

कार्बन द्विसलफाइड और सान्द्र अमोनिया के योग से कुछ दिनों में लाल विलयन अमोनियम थायोकार्बोनेट, $(NH_4)_2CS_3$, का बनता है, जिसके मणिभ पीले रंग के होते हैं।

यदि कार्बन द्विसलफाइड को एलकोहलिक पोटाश में घोला जाय तो **पोटैसियम जैन्थेट,** $SC\begin{matrix} \diagup SK \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$, बनता है।

कार्बोनिक ऐसिड और थायो यौगिकों का सम्बन्ध इस प्रकार है—

CO_2	$CO\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$	$CS\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$	$CO\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown OH \end{matrix}$	$CS\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown OH \end{matrix}$
कार्बन द्वि-ऑक्साइड	कार्बोनिक ऐसिड	थायोन-कार्बोनिक ऐसिड	थायोल-कार्बोनिक ऐसिड	थायोल-थायोन कार्बोनिक ऐसिड

$OC\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown SH \end{matrix}$	$SC\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown SH \end{matrix}$	CS_2
द्विथायोल कार्बोनिक ऐसिड	थायो कार्बोनिक ऐसिड	कार्बन द्विसलफाइड

कार्बन फ्लोराइड, CF_4, C_2F_6, C_3F_4 इत्यादि—यदि दहकते कार्बन पर फ्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो ये यौगिक बनते हैं। यह बहुत स्थायी हैं।

कार्बन चतुःक्लोराइड, CCl_4—उत्प्रेरक ऐल्यूमीनियम क्लोराइड की उपस्थिति में क्लोरीन और कार्बन द्विसलफाइड के योग से यह बनता है—

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है, आंशिक स्रवण द्वारा चतुः क्लोराइड को (क्वथनांक ७७°) गन्धक क्लोराइड (क्वथनांक १३८°) से अलग कर सकते हैं।

कार्बन चतुः क्लोराइड नीरंग द्रव है जिसकी गन्ध क्लोरोफार्म-सी होती है।

इसकी भापें बहुत भारी होती हैं (हवा से ६ गुनी), अतः छोटी-मोटी आग बुझाने में इनका उपयोग किया जा सकता है। चतुः क्लोराइड स्थायी द्रव है, और विलायक के रूप में इसका उपयोग होता है।

सलफर त्रिऑक्साइड के योग से यह कार्बोनिल क्लोराइड देता है—

$$2SO_3 + CCl_4 = COCl_2 + S_2Cl_2O_5$$

सामान्य रासायनिक द्रव्यों का इस चतुःक्लोराइड पर कोई असर नहीं होता।

इसके समान ही **चतुः क्लोरोएथेन**, $C_2H_2Cl_4$, है। यह आग न पकड़ने वाला द्रव है और पेंटों के घोलने के काम में आता है।

यह यौगिक आयनीकृत नहीं होते।

```
         :Cl:                      H        H
          ·×                       ×·       ×·
     :Cl ×C× Cl:             :Cl × C   ××   C × Cl:
          ·×                       ×·       ×·
         :Cl:                     :Cl:     :Cl:
```

× ...कार्बन के एलेक्ट्रन।
· ...क्लोरीन के एलेक्ट्रन।
० ..हाइड्रोजन के एलेक्ट्रन।

सायनोजन, C_2N_2—मरक्यूरिक सायनाइड, $Hg(CN)_2$, गरम करने पर सायनोजन गैस निकलती है जिसे पानी के ऊपर इकट्ठा किया जा सकता है, क्योंकि पानी में यह कम ही घुलती है—

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2$$

यह नीरंग गैस है, और परम विषैली। जलने पर यह हरी सी ज्वाला देती है और कार्बन द्विऑक्साइड बनता है—

$$C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$$

यह हैलोजनों के समान पोटैसियम से संयुक्त होकर पोटैसियम सायनाइड देती है—

$$2K + C_2N_2 = 2KCN$$

और उसी प्रकार कास्टिक पोटाश के विलयन के साथ सायनाइड और सायनेट देती है—

$$C_2N_2 + 2KOH = KCNO + KCN + H_2O$$

इसका पानी में विलयन धीरे-धीरे उदविच्छेदित होने पर अमोनियम ऑक्ज़ेलेट देता है—

$$C_2N_2 + 4H_2O = NH_4OOC.COONH_4$$

अथवा $CN—CN$ $NH_2—C—C—NH_2$ $NH_4-OC—C-ONH_4$

$+ \quad + \rightarrow \qquad \| \quad \| \qquad \rightarrow \quad \| \quad \|$

$OH_2 \quad OH_2 \qquad O \quad O \qquad\qquad O \quad O$

$+ \quad + \qquad\qquad +$

$H_2O \quad OH_2$ ऑक्ज़ेलेट

ऑक्ज़माइड

CN—समूह उदविच्छेदित होने पर पहले एमाइड-$CONH_2$ और फिर ऐसिड का अमोनियम लवण,—$COONH_4$ देते हैं।

हाइड्रोसायनिक ऐसिड, HCN—एमिगडेलिन ग्लूकोसाइड में यह ऐसिड ग्लूकोज़ से संयुक्त पाया जाता है। यह कड़वे बादामों में होता है।

पोटैसियम सायनाइड या पोटैसियम फेरोसायनाइड को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड (१:१) से गरम करके यह बनाया जा सकता है—

$$KCN + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCN$$

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4$$

$$= 3K_2SO_4 + K_2\overset{II}{Fe}[Fe(CN)_6] + 6HCN$$

यह परम प्रबल विष है, और बड़ी सावधानी से बन्द आलमारी के भीतर जिसमें वायु का उचित प्रवाह हो बनाना चाहिये। गैस को कैलसियम क्लोराइड भरे U—ट्यूब में प्रवाहित करके शुष्क करना चाहिये और फिर बर्फ-नमक मिश्रण में ठंढा करना चाहिये। इस प्रकार **निर्जल हाइड्रोसायनिक ऐसिड** मिलता है।

हाइड्रोसायनिक ऐसिड नीरंग द्रव है जिसका क्वथनांक २५° है। यह –१५° पर ठोस होता है।

हाइड्रोजन सलफाइड गैस को ३५° तापक्रम पर शुष्क मरक्यूरिक सायनाइड पर प्रवाहित करने पर भी निर्जल हाइड्रोसायनिक ऐसिड बनता है। इसे हिमीकरण मिश्रण (नमक-बर्फ) में ठण्ढा करना चाहिये।

यह निर्बल एक भास्मिक अम्ल है। $क = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = ०{\cdot}१३ \times १०^{-१०}$

इसके लवणों को **सायनाइड** कहते हैं।

यह विलयन में दो रूपों में विद्यमान रहता है—

$$H—C \equiv N \quad H—N \overrightarrow{=} C$$

इनके कार्बनिक यौगिक सायनाइड और आइसोसायनाइड कहलाते हैं।

$$CH_3—C \equiv N \qquad CH_3—N \overrightarrow{=} C$$

नाइट्राइल या सायनाइड   आइसो नाइट्राइल या आइसो सायनाइड

फेरोसायनाइड—जैसा कि पहले कहा जा चुका है, कोल गैस जिसमें हाइड्रोसायनिक ऐसिड और अमोनिया होते हैं, फेरोसायनाइड बनाते हैं, ताम्र के लवणों में शोषण करने पर अमोनियम क्यूप्रोसायनाइड, $(NH_4)_2 Cu(CN)_3$ बनता है—

$$2CuCl_2 + 4HCN = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2 + 4HCl$$
$$Cu_2(CN)_2 + 4NH_3 + 4HCN = 2(NH_4)_2 Cu(CN)_3$$

प्रयोगशाला में फेरस सलफेट और पोटैसियम सायनाइड के योग से इन्हें बनाते हैं।

$$FeSO_4 + 2KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4Fe(CN)_6$$

पोटैसियम फेरोसायनाइड के सुन्दर पीले मणिभ होते हैं।

फेरोसायनाइडों के विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने पर हाइड्रोफेरोसायनिक ऐसिड, $H_4Fe(CN)_6$, का सफेद अवक्षेप आता है।

फेरिसायनाइड—फेरोसायनाइडों का क्लोरीन, परमैंगनेट आदि से उपचयन करने पर फेरिसायनाइड बनते हैं—

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl$$

$$\left.\begin{array}{l} 2KMnO_4 + 6HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 3H_2O + 5O \\ 10HCl + 5O = 5H_2O + 5Cl_2 \end{array}\right\}$$

$$\therefore KMnO_4 + 8HCl + 5K_4Fe(CN)_6 = 6KCl + MnCl_2 + 5K_3Fe(CN)_6 + 4H_2O$$

पोटैसियम फेरिसायनाइड के लाल-विशेष मणिभ होते हैं। यह उपचायक पदार्थ हैं। लोहे के लवणों के स्थल पर इसका उल्लेख किया जावेगा।

सायनोजन क्लोराइड, CNCl—यदि जलीय हाइड्रोसायनिक ऐसिड में क्लोरीन प्रवाहित किया जाय, तो सायनोजन क्लोराइड बनता है। हिमीकरण मिश्रण में इसे द्रवीभूत किया जा सकता है। इसका क्वथनांक १२·७° है।

$$2HCN + 2Cl_2 = 2CNCl + 2HCl$$

यदि इस द्रव में थोड़ा सा अम्ल छोड़ दिया जाय तो यह शीघ्र बहुलावयवी (polymer) होकर श्वेत ठोस पदार्थ, **सायन्यूरिक क्लोराइड**, $(CNCl)_3$, देता है।

क्षारीय विलयन के संपर्क में सायनोजन क्लोराइड से क्लोराइड और सायनेट बनते हैं—

$$CNCl + 2NaOH = NaCl + NaCNO + H_2O$$

अमोनिया के साथ यह सायनेमाइड देता है—

$$CNCl + NH_3 = CN \cdot NH_2 + HCl$$

सायनिक ऐसिड, HCNO—सायनोजन क्लोराइड सायनिक ऐसिड का क्लोराइड है। यदि पोटैसियम या सोडियम सायनाइड को किसी भी धात्विक ऑक्साइड के साथ गलाया जाय तो पोटैसियम या सोडियम **सायनेट** (KCNO, NaCNO) बनेगा।

$$PbO + KCN = KCNO + Pb$$

यह सायनेट पानी में विलेय है, और इस प्रकार सीसा धातु से पृथक् किया जा सकता है।

पोटैसियम सायनेट को अम्लीकृत करने पर **सायनिक ऐसिड**, HCNO, बनेगा—

$$KCNO + HCl = HCNO + KCl$$

पर यह ऐसिड पानी के संपर्क से शीघ्र ही विभाजित हो जाता है, अमोनिया बनती है, और कार्बन द्विऑक्साइड गैस निकलती है—

$$HCNO + H_2O = CO_2 \uparrow + NH_3$$

पोटैसियम सायनेट और अमोनियम क्लोराइड के योग से अमोनियम सायनेट बनता है—

$$KCNO + NH_4Cl = NH_4CNO + KCl$$

यह पदार्थ गरम करने पर समावयवी यूरिआ में परिणत हो जाता है। प्रतिक्रिया सन् १८२८ में पहले पहल वूह्लर (Wohler) ने देखी थी—

$$NH_4CNO \rightarrow CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

सायनाइड के परीक्षण—विलेय सायनाइड लवण पानी में सायनाइड आयन, CN^-, देता है—

$$KCN \rightleftharpoons K^+ + CN^-$$

(१) यदि इस विलयन में रजत नाइट्रेट का विलयन छोड़ा जाय तो रजत-सायनाइड, AgCN, का सफेद अवक्षेप आवेगा जो नाइट्रिक ऐसिड में घुल जाता है।

$$K^+ + CN^- + Ag^+ + NO_3^- = AgCN \downarrow + K^+ + NO_3^-$$

(२) यदि सायनाइड विलयन में कास्टिक सोडा और फिर फेरस सलफेट और फेरिक क्लोराइड के विलयनों की कुछ बूँदें डाली जायँ, और गरम किया जाय तो फेरोसायनाइड बनता है।

$$\left.\begin{array}{l} FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl \\ FeSO_4 + 2KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4 \\ Fe\ (CN)_2 + 4KCN = K_4Fe(CN)_6 \end{array}\right\}$$

अब इस भूरे मैले अवक्षेप में सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालें, और विलयन को उबालें, तो फेरिक हाइड्रौक्साइड तो घुल जायगा, और **प्रशियन नील** का गहरा नीला रंग रह जायगा।

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$
$$FeCl_3 + K_4Fe(CN)_6 = \underset{III}{Fe}\ K\ \underset{II}{Fe}(CN)_6 + 3KCl$$

(३) यदि सायनाइड के विलयन को पीले अमोनियम सलफाइड, $(NH_4)_2\ S_2$, के साथ जल ऊष्मक पर सुखायें तो पोटैसियम थायोसायनेट, KCNS, बनता है। यह फेरिक क्लोराइड के साथ फेरिक थायोसायनेट, $Fe\ (CNS)_3$, का खूनी लाल रंग देगा।

$$KCN + (NH_4)_2\ S_2 = KCNS + (NH_4)_2\ S$$
$$3KCNS + FeCl_3 = Fe\,(CNS)_3 + 3KCl$$

थायोसायनिक ऐसिड, HCNS—यदि पोटैसियम सायनाइड और गन्धक को साथ साथ गलाया जाय तो पोटैसियम थायोसायनेट बनता है—

$$KCN + S = KCNS$$

इसी प्रकार यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड को गन्धक और सोडा के साथ गरम किया जाय तो भी थायोसायनेट बनता है—

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 + 6S = 6KCNS + CO_2 + FeO$$

पीले अमोनियम सलफाइड के योग से थायोसायनेट कैसे बनता है, इसका उल्लेख अभी ऊपर कर चुके हैं। ये सब लवण थायोसायनिक ऐसिड के हैं। यदि बेरियम थायोसायनेट के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड का विलयन छोड़ा जाय तो थायोसायनिक ऐसिड, HCNS, मुक्त अवस्था में मिल सकता है—

$$Ba(CNS)_2 + H_2SO_4 = 2HCNS + BaSO_4 \downarrow$$

यदि क्षीण दाब में इसका स्रावण करें, तो इसका पीला सा द्रव पदार्थ मिलेगा।

ऊपर कहा जा चुका है कि फेरिक लवणों के विलयन के साथ थायोसायनेट खूनी लाल रंग फेरिक थायोसायनेट, $Fe(CNS)_3$, का देते हैं।

अमोनियम सायनेट के समान अमोनियम थायोसायनेट भी १४०° तक गरम किये जाने पर समावयवी थायोयूरिआ देता है।

$$NH_4CNS \rightarrow NH_2CSNH_2$$

थायो यूरिआ

प्रश्न

१. ईंधन के योग्य कार्बन से कौन सी गैसें तैयार की जाती हैं? तुम्हारी प्रयोगशाला के लिए कैसे गैस तैयार करते हैं? (पंजाब १९४४)
२. जल-गैस (वाटर गैस) के बनाने की व्यावसायिक विधि बताओ। इससे शुद्ध हाइड्रोजन कैसे प्राप्त करोगे? (बनारस, १९४४)
३. कार्बन के विविध रूपों का उल्लेख करो। ग्रेफाइट और हीरे के अणुओं में क्या अन्तर है?
४. कार्बन एकौक्साइड कैसे तैयार करोगे? इस यौगिक के संगठन की विवेचना करो?
५. कार्बन के कौन-कौन सलफाइड जानते हो? कार्बन द्विसलफाइड बनाने की व्यापारिक विधि बताओ।
६. सायनिक ऐसिड कैसे बनाओगे? सायनाइडों की परीक्षा कैसे करोगे?
७. कार्बोनिल क्लोराइड, कार्बन सबौक्साइड, मेलिटिक ऐसिड, और कार्बोनिल सलफाइड पर सूक्ष्म टिप्पणियाँ लिखो।

अध्याय १५

चतुर्थ समूह के तत्त्व (२)—सिलिकन, वंग और सीसा

ख—उपसमूह में जर्मेनियम, वंग और सीसा, यह तीन तत्त्व हैं, और सिलिकन के बाद से शाखा का आरम्भ होता है। इन चारों तत्त्वों की तुलना निम्न प्रकार की जा सकती है—

	सिलिकन	जर्मेनियम	वंग (टिन)	सीसा (लेड)
भौतिक गुण तत्त्व के रासायनिक गुण	मुख्यतः अधातु केवल उपचायक रसों और हाइड्रोजन फ्लोराइड द्वारा प्रतिकृत। (कार्बन के समान)	धातु या उपधातु C या Si से अधिक क्रियाशील। उपचायक रसों को छोड़कर अन्य अम्लों से अप्रभावित।	विशेषतया धातु प्रतिक्रियाओं में धातु के समान। केवल अन्तर नाइट्रिक ऐसिड के साथ जब कि ऑक्साइड मिलता है।	विशेषतया धातु जैसे अन्य धातुओं के।
हाइड्राइड	अनेक अस्थायी। कुछ अपने आप ज्वलनशील।	एक हाइड्राइड GeH_4, अस्थायी।	SnH_4 (?), अस्थायी, साधारण तापक्रम पर भी।	अनिश्चित।
द्विसंयोज्य यौगिक	नहीं	$GeCl_2$ प्रबल अपचायक।	प्रबल अपचायक	बिलकुल अपचायक नहीं।
ऑक्साइड	अम्लीय या शिथिल	अम्लीय और क्षारीय	अम्लीय और क्षारीय	अम्लीय और क्षारीय
हैलाइड	आयनीकृत नहीं, शीघ्र उदविच्छेदित	आयनीकृत नहीं	चतुः हैलाइड आयनीकृत नहीं, पर द्विहैलाइड आयन देते हैं।	चतुः हैलाइड अस्थायी और आयनीकृत नहीं, द्विहैलाइड आयनीकृत।
ऑक्सि लवण	नहीं	नहीं	चतुः संयोज्य वंग के ऑक्सि लवण अस्थायी। द्विसंयोज्य के ऑक्सिलवण होते हैं।	चतुः संयोज्य सीसा का ऑक्सि लवण होता है। द्विसंयोज्य के अन्य स्थायी ऑक्सि लवण होते हैं।

कार्बन और सिलिकन—कार्बन और सिलिकन अनेक प्रकार से समान हैं। कार्बन वनस्पतिक जीवन का आधार है और सिलिकन खनिज जगत् अथवा अकार्बनिक जगत्। दोनों का महत्त्व बराबर है। निम्न यौगिकों को देखने से दोनों की समानता और स्पष्ट हो जाती है—

	कार्बन	सिलिकन
द्विऑक्साइड	CO_2 (गैस)	SiO_2 (ठोस)
ऐसिड	H_2CO_3	$H_2 SiO_3$ (मेटा)
हाइड्राइड	अनेक और स्थायी CH_4, C_2H_6, C_6H_6 इत्यादि	SiH_4, $Si_2 H_6$ आदि अनेक बने हैं, पर अस्थायी
हैलाइड	CCl_4, CI_4 ये आयनीकृत नहीं होते और बहुत स्थायी हैं।	$SiCl_4$, SiI_4 आयनीकृत नहीं होते, पर शीघ्र उदविच्छेदित हो जाते हैं।
ऐसिड	(COOH, COOH) ऑक्ज़ेलिक, इसी प्रकार HCOOH (फॉर्मिक)	SiOOH. SiOOH सिलिकन ऑक्ज़ेलिक। इसी प्रकार HSiOOH, सिलिकोफॉर्मिक।
यौगिक	$CHCl_3$ (क्लोरोफार्म) $CHBr_3$ CHI_3	$SiHCl_3$ (सिलिको-क्लोरोफार्म) $SiHBr_3$ $SiHI_3$

कार्बन और सिलिकन में इतनी समानता होते हुये भी अन्तर है।

(१) कार्बन द्वि ऑक्साइड गैस है पर सिलिका ठोस दृढ़ पदार्थ है।

```
                 O       O       O
                 |       |       |
O = C = O,   —Si—O—Si—O—Si—
                 |       |       |
                 O       O       O
                 |       |       |
             —Si—O—Si—O—Si—
                 |       |       |
                 O       O       O
```

कार्बन द्विऑक्साइड का अणु छोटा है, पर SiO_2 का अणु जैसा एक्स-रश्मियों से चित्रित होता है, दानव-आकार का है।

(२) सिलिकन चतुःक्लोराइड बहुत उदविच्छेदित होता है, पर कार्बन चतुःक्लोराइड स्थायी यौगिक है। ऐसा ही अन्तर क्लोरोफार्म और सिलिको-क्लोरोफार्म में है।

(३) सिलेन, SiH_4, क्षार, सिलवर नाइट्रेट और ताम्र लवणों द्वारा शीघ्र विभाजित हो जाता है, पर मेथेन, CH_4, बहुत स्थायी है।

(४) सिलिसिक ऐसिड कार्बोनिक की अपेक्षा अधिक स्थायी है, विशेष-तया अम्लों के प्रभाव के प्रति, क्योंकि CO_2 वाष्पशील है।

(५) सिलिको-ऑक्ज़ेलिक ऐसिड उतना स्थायी नहीं जितना कि ऑक्ज़ेलिक।

(६) कार्बन की अधिकतम सहसंयोज्यता ४ है, पर सिलिकन की ६। इसी लिये SiX_4 के समान यौगिक उन यौगिकों के साथ जिनमें ऋणाणुओं का एकाकी युग्म होता है, योगशील यौगिक देते हैं—

वंग और सीसे की ऋणात्मक प्रवृत्ति—ये दोनों तत्त्व मुख्यतया धातु हैं पर फिर भी चौथे समूह के होने के कारण इनके किन्हीं किन्हीं यौगिकों में ऋणात्मकता की झलक मिल जाती है। मेथेन के समान वंग और सीसे के अनेक हाइड्राइड नहीं होते, पर फिर भी मेगनीशियम-वंग मिश्र धातु पर ऐसिड के प्रभाव से एक अस्थायी SnH_4 का पता चला है। विद्युत् विच्छेदक स्फुल्लिंग प्रतिक्रिया से सीसे का हाइड्राइड भी बना है, पर इन हाइड्राइडों का बाहुल्य नहीं है।

जैसे सिलिसिक ऐसिड से सिलिकेट बनते हैं, वैसे ही स्टैनेट और प्लम्बेट भी पाये जाते हैं, पर ये ज़िंकेट और ऐल्यूमिनेट से अधिक मिलते-जुलते हैं। स्टैनेट तो काफी स्थायी हैं। थायोस्टैनेट भी बनते हैं। स्टैनस हाइड्रौक्साइड का विलयन कॉस्टिक सोडा में घुल कर सोडियम स्टैनाइट भी देता है। कास्टिक सोडा और सीसे के लवण के योग से प्लम्बाइट भी बना

है। ऑर्थो-प्लम्बेट (H_4PbO_4 के लवण) और मेटा-प्लम्बेट (H_2PbO_3 के लवण) स्थायी यौगिक हैं।

वंग और सिलिकन—कुछ यौगिकों में वंग और सिलिकन के यौगिकों में काफी समानता पायी गयी है।

सिलिकन	वंग
१. $SiCl_4$, नीरंग—वाष्पशील द्रव। $Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$	$SnCl_4$ नीरंग वाष्पशील द्रव। $Sn + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_4$
२. $SiCl_4 \xrightarrow{H_2O}$ सिलिसिक ऐसिड।	$SnCl_4 \xrightarrow{H_2O}$ स्टैनिक ऐसिड।
३. SiH_4 अधिक स्थायी	Sn-Mg मिश्रधातु + $HCl \rightarrow SnH_4$ (अस्थायी)
४ SiF_4 $SiF_4 \rightarrow K_2SiF_6$	SnF_4 $SnF_4 \rightarrow K_2SnF_6$
५. ऑर्थोस्टैनेट स्थायी Mg_2SiO_4	बहुत कम मिलते हैं, Co_2SnO_4। स्टैनेट अधिकतर मेटा होते हैं।
६. नाइट्रेट आदि लवण नहीं मिलते	सभी लवण मिलते हैं।

सिलिकन, Si
[Silicon]

ऐसा कहा जाता है कि सिलिकन के दो रूप होते हैं, पर यह बात संदिग्ध ही है। इसके दो ये रूप प्रसिद्ध हैं—(१) **अमणिभ** सिलिकन और **वज्र** सिलिकन (**एडेमेंटाइन**)। कुछ लोग ग्रेफाइट के समान एक सिलिकन की और कल्पना करते हैं, पर यह निश्चयात्मक नहीं है।

सिलिकन प्रकृति में सिलिकेट, क्वार्ट्ज, फ्लिंट, बालू आदि के रूप में पाया जाता है। बहुत दिन पूर्व सिलिका को चूना और ऐल्यूमिना के समान पार्थिव पदार्थ माना जाता था, पर सन् १६६६ में ओट्टो टेकेनियस (Otto Tachenius) ने इसकी आम्लिकता की ओर ध्यान आकर्षित कराया। सिलिका ऐसिडों में अविलेय पर पोटाश में घुल कर सिलिकेट देता है। सिलिका की आम्लिकता के आधार पर ही धातुविज्ञान में यह धातु गल्य (slag) बनाता है (लोह सिलिकेट आदि)।

सिलिकन तत्त्व—सिलिकन का ऑक्सीजन के प्रति बड़ा स्नेह है, अतः सिलिका (जो सिलिकन द्विऑक्साइड है) से सिलिकन प्राप्त करना बड़ा कठिन हो जाता है। इसके लिये या तो बहुत ऊँचा तापक्रम चाहिये या कोई प्रबल अपचायक पदार्थ।

(१) सन् १८२३ में बर्ज़ीलियस ने पोटैसियम सिलिको-फ्लोराइड को पोटैसियम धातु के साथ गला कर सिलिकन बनाया—

$$K_2SiF_6 + 6K = 4KF + Si$$

(२) बिजली की भट्टी में कार्बन के साथ गला कर सिलिका का अपचयन किया जा सकता है—

$$SiO_2 + 2C = Si + CO_2$$

(३) सिलिका को कैलसियम कार्बाइड द्वारा भी अपचित कर सकते हैं—

$$5SiO_2 + 2CaC_2 = 2CaO + 4CO_2 + 5Si$$

(४) वात भट्टी में कार्बन और लोहे के साथ सिलिका को गरम करने पर भी सिलिकन मिलता है।

$$4SiO_2 + 4Fe + C = CO_2 + 2Fe_2O_3 + 4Si$$

(५) यदि प्रयोगशाला में आसानी से सिलिकन बनाना हो तो सिलिका को मेगनीशियम चूर्ण के साथ गरम करना चाहिये—

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

क्वार्ट्ज को पीस कर अच्छी तरह सुखा लेना चाहिये और फिर मेगनीशियम चूर्ण की उचित मात्रा मिलानी चाहिये (प्रतिक्रिया की उग्रता को कम करने के लिये थोड़ा सा-क्वार्ट्ज का ¼- निस्तप्त मेगनीशिया भी मिला देना उचित है)। पोर्सिलेन की बन्द मूषा में सावधानी से गरम करना चाहिये। जब प्रतिक्रिया ठण्ढी पड़ जाय, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड द्वारा मेगनीशियम ऑक्साइड को घोल कर दूर कर देना चाहिये। फिर प्लेटिनम की कटोरी में हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से जो कुछ अप्रतिकृत सिलिका बचा हो अलग कर देना चाहिये। शेष पदार्थ सिलिकन है जिसे धोकर सुखाया जा सकता है।

इन विधियों से अमणिभ (बेरवा) सिलिकन बनता है। यह हलका भूरा जलग्राही चूर्ण है, आपेक्षिक घनत्व २·३५।

वज्र सिलिकन (ऐडेमेंटाइन सिलिकन)-Adamantine Silicon—

यह पोटैसियम सिलिको-फ्लोराइड को लोहे की मूषा में ऐल्यूमीनियम के साथ गला कर बनाया जा सकता है।

$$3K_2SiF_6+4Al = 4AlF_3+3Si+6KF$$

ऐल्यूमीनियम के स्थान में सोडियम या जस्ता भी ले सकते हैं। जस्ते के साथ लम्बी सुई के रूप के रवे मिलते हैं जो वज्र सिलिकन के हैं। ऐल्यूमीनियम के साथ ६ भुजाओं के पत्र मिलते हैं जिन्हें कभी-कभी ग्रेफाइटिक सिलिकन भी कहते हैं। दोनों प्रकार के ये सिलिकन वस्तुतः समअष्टफलकीय हैं। इनका घनत्व २·३६ है।

गुण—वज्र-सिलिकन और अमणिभ सिलिकन के भौतिक गुणों में बड़ा अन्तर है। अमणिभ सिलिकन अधिक क्रियाशील है। इस अन्तर का कारण वस्तुतः कणों के आकार और पृष्ठ का अन्तर है। अमणिभ सिलिकन महीन चूर्ण होता है, अतः रसों द्वारा क्रिया होने के लिये अधिक पृष्ठ प्राप्त है।

अमणिभ (amorphous) सिलिकन—यह भूरे या लाल रंग का चूर्ण है (आ० घ. २·३५) यह ऊँचे तापक्रम पर गलता है। ऑक्सीजन में मध्यम लाल रंग तक गरम किये जाने पर यह तेज रोशनी के साथ जलता है—

$$Si+O_2 = SiO_2$$

हवा में गरम करें तो ऊपर से झुलस कर रह जाता है।

फ्लोरीन गैस में इसे डाल दिया जाय तो यह मामूली तापक्रम पर ही जल उठता है और फ्लोराइड बनता है—

$$Si+2F_2 = SiF_4$$

निम्न रक्तताप पर यह क्लोरीन और ब्रोमीन से भी संयुक्त होकर क्लोराइड, $SiCl_4$, और ब्रोमाइड, $SiBr_4$, देता है।

$$Si+2Cl_2 = SiCl_4$$

यह गन्धक और नाइट्रोजन से भी युक्त हो सकता है।

अमणिभ सिलिकन पानी में नहीं घुलता और न किसी अम्ल में ही घुलता है। केवल नाइट्रिक ऐसिड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के मिश्रण में घुल जाता है।

पानी की भाप के साथ रक्तताप पर इसकी निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2$$

उबलते हुये पानी के साथ भी कुछ प्रतिक्रिया इसी तरह की होती है। सिलिकन क्षार के सान्द्र विलयनों में घुल जाता है—

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

सोडियम नाइट्रेट, सोडियम कार्बोनेट, पोटैसियम क्लोरेट आदि के साथ गलाने पर भी क्षार-सिलिकेट बनते हैं।

$$2Si + 4KClO_3 = 2K_2SiO_3 + 2Cl_2 + 3O_2$$

मणिभ या वज्र सिलिकन—इसका घनत्व २·३६ है। ज़ोर से गरम करने पर भी यह हवा या ऑक्सीजन में नहीं जलता। पर यह क्लोरीन में जलता है, और फ्लोरीन में भी जल उठता है। यदि सिलिकन को अधिक ज़ोरों से गरम किया जाय तो धूसर रंग के दाने मिलेंगे जिनका घनत्व ३·०० है। यह नाइट्रिक और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिडों के मिश्रण द्वारा प्रभावित होता है। क्षारों के साथ अमणिभ सिलिकन की सी ही प्रतिक्रिया देता है—

$$2NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर कार्बन मुक्त हो जाता है—

$$Na_2CO_3 + Si = Na_2SiO_3 + C$$

परमाणुभार—सिलिकन के वाष्पशील यौगिकों के आधार पर जो वाष्प-घनत्व निकलता है, उसके हिसाब से इसका परमाणुभार २८ के निकट मालूम होता है। कार्बन और सिलिकन की समानता से भी इसका स्थान आवर्त्त संविभाग में असंदिग्ध है, और ड्यूलौंग-पैटी नियम से भी इसकी पुष्टि होती है (यदि २००°c के ऊपर आपेक्षिक ताप लिया जाय)।

सिलिकन का रासायनिक तुल्यांक ७ है, और संयोज्यता इसलिये चार हुई। सिलिकन हैलाइड, $SiCl_4$ या $SiBr_4$, की ज्ञात मात्रा पानी में घोल कर और फिर उसे तपा कर कितना सिलिका, SiO_2, मिला, यह जान कर सिलिकन का ठीक-ठीक परमाणुभार मालूम किया जा सकता है। यह भार २८·०६ निकलता है।

हाइड्राइड—सिलिकन के कई हाइड्राइड बनाये गये हैं, जिनमें से निम्न उल्लेखनीय हैं—

यौगिक	सूत्र	द्रवणांक	क्वथनांक
सिलिको-मेथेन (एकसिलेन)	SiH_4	–१८५°	–११२°
सिलिको-एथेन (द्विसिलेन)	Si_2H_6	–१३२°	–१५°
सिलिको-प्रोपेन (त्रिसिलेन)	Si_3H_8	–११७°	५३°
सिलिको-ब्यूटेन (चतुःसिलेन)	Si_4H_{10}	–९३·५°	८०°–९०°
ब्रोमो-सिलेन	SiH_3Br	–९४°	१·९°
द्विब्रोमो-सिलेन	SiH_2Br_2	–७०·१°	६६°
द्विसिलोक्सेन (ईथर की तरह)	$SiH_3 \cdot O \cdot SiH_3$	–१४४°	–१५·२°

(१) विद्युत् चाप के तापक्रम पर सिलिकन और हाइड्रोजन संयुक्त होकर सिलिको-मेथेन, SiH_4, देते हैं। $Si + 2H_2 \rightleftharpoons SiH_4$

यदि मेगनीशियम चूर्ण को अमणिभ सिलिका के साथ २ : १ अनुपात में मूषा में तपाया जाय तो **मेगनीशियम सिलिसाइड**, $MgSi_2$, बनता है जो नीला-सा मणिभीय पदार्थ है। यदि इसे एक फ्लास्क में (जिसकी हवा निकाल कर हाइड्रोजन भर दिया गया हो) हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत किया जाय तो सिलिकन के कई हाइड्राइडों और हाइड्रोजन का गैसीय मिश्रण मिलता है, जो अपने आप ज्वलनशील है।

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$

यदि पानी में यह मिश्रण प्रवाहित किया जाय तो इसका प्रत्येक बुलबुला हवा के संपर्क में आते ही जल उठेगा। इस प्रकार ज्वाला के वलय ऊपर उठते हुये दिखायी पड़ेंगे (जैसे फॉसफीन में होते हैं)।

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

इस गैस-मिश्रण को पानी से धोकर, फिर कैलसियम क्लोराइड और फॉस-फोरस पंचौक्साइड पर सुखाया जा सकता है। द्रावक मिश्रणों में भिन्न-भिन्न तापक्रमों पर ठंढा करके इसमें से अनेक हाइड्राइड पृथक् किये गये हैं, जिनका उल्लेख ऊपर की सारणी में किया गया है।

शुद्ध एक-सिलेन, SiH_4, त्रि-एथिल सिलिको-फॉर्मेट को सोडियम के साथ गरम करके बनाया जा सकता है—

$$4SiH(OC_2H_5)_3 = SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4$$
एथिल ऑर्थो सिलिकेट

त्रिएथिल सिलिको-फॉर्मेट सिलिको-क्लोरोफार्म, $SiHCl_3$, और निरपेक्ष एलकोहल के योग से बनाया जाता है—

$$SiHCl_3 + 3C_2H_5OH = SiH(OC_2H_5)_3 + 3HCl$$

एक-सिलेन (सिलिको-मेथेन) रक्ततप्त नली में प्रवाहित करने पर विभाजित हो जाता है—

$$SiH_4 = Si + 2H_2$$

वह दाहक क्षारों के योग से हाइड्रोजन देता है—

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$$

ताम्र लवणों के विलयन में प्रवाहित करने पर यह ताम्र सिलिसाइड, Cu_2Si, देता है। यह रजत लवणों के योग से चाँदी देता है।

$$SiH_4 + 4AgNO_3 = Si + 4Ag + 4HNO_3$$

(२) लीथियम सिलिसाइड, Li_6Si_2 और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से **द्विसिलेन** या **सिलिकोएथेन**, Si_2H_6, बनता है—

$$Li_6Si_2 + 6HCl = 6LiCl + Si_2H_6$$

यह साधारण तापक्रम पर स्थायी गैस है, पर ३००° पर विभाजित हो जाता है—

$$Si_2H_6 \rightarrow 2Si + 3H_2$$

यह बैंज़ीन और कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है, क्षार के साथ यह वैसी ही प्रतिक्रिया देता है जैसा कि एक-सिलेन।

$$Si_2H_6 + 2H_2O + 4NaOH = 2Na_2SiO_3 + 7H_2$$

(३) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और कैलसियम सिलिसाइड के योग से संभवतः सिलिको-एसिटिलीन, Si_2H_2, बनता है—

$$CaSi_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2Si_2$$

(४) सिलेन और ठोस ब्रोमीन के योग से −८०° पर SiH_3Br, और SiH_2Br_2 के समान ब्रोमो-यौगिक बनते हैं। पानी और ब्रोमो-सिलेन के योग से एक नीरंग ज्वलनशील गैस **द्विसिलौक्सेन,** $(SiH_3)_2O$ बनती है, जो द्विमेथिल ईथर, $(CH_3)_2O$ के समान है—

$$2SiH_3Br + H_2O = 2HBr + SiH_3-O-SiH_3$$

सिलौक्सीन, $Si_6H_6O_3$—सन् १६२२ में कौट्स्की ने हलके एल-कोहलीय हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और कैलसियम सिलिसाइड, $CaSi_2$, के योग से इसे तैयार किया था। यह सफेद मणिभीय पदार्थ है। संगठन में बैंज़ीन के समान लगता है।

सिलौक्सीन

सिलिकन एकौक्साइड, SiO—सिलिका को बिजली की भट्टी में गरम करने पर सिलिकन एकौक्साइड बनता है। यह सिलिकन और सिलिका का मिश्रण माना जा सकता है।

सिलिका, या सिलिकन द्विऑक्साइड, SiO_2 —यह (मणिभीय) और अमणिभ (बे रवा) दोनों रूपों का मिलता है। इसके साधारणतया तीन रवेदार रूप पाये गये हैं—कार्ट्ज, त्रिडाइमाइट, और क्रिस्टोबेलाइट। इन तीनों में से हर एक के दो-दो और भेद हैं, ऐलफा (ऐ०) और बीटा (बी०)। इन सब की मणिभ-आकृतियाँ अलग-अलग तरह की हैं। इनकी साम्यावस्थायें और संक्रमण तापक्रम नीचे दिये जाते हैं—

ऐ०–कार्ट्ज ⇄(५७५°) बी०–कार्ट्ज ⇄(८७०°) बी०–त्रिडाइमाइट ⇄(१४७०°) बी०–क्रिस्टोबेलाइट

बी०–त्रिडाइमाइट ↓↑ १६३° → बी०–त्रिडाइमाइट

बी०–क्रिस्टोबेलाइट ↑↓ २००° → ऐ०–क्रिस्टोबेलाइट

बी०–त्रिडाइमाइट ↓↑ ११७° → बी०–त्रिडाइमाइट

यदि बी०–क्रिस्टोबेलाइट को धीरे धीरे ठंढा किया जायगा, तो बी०–त्रिडाइमाइट और अन्त में ऐ०–कार्ट्ज मिलेगा। पर यदि शीघ्र तेजी से ठंढा कर के तापक्रम २००° तक लाया जाय तो ऐ०–क्रिस्टोबेलाइट बनेगा। इसी प्रकार बी०–त्रिडाइमाइट को वेग से ठंढा करने पर ११७° के निकट ऐ०–त्रिडाइमाइट बनता है।

चित्र ८४—सिलिका और क्वार्ट्ज

कार्ट्ज—इसके नीरंग स्वच्छ मणिभ होते हैं। इसका घनत्व २·६६ है। क्वार्ट्ज़ के लेन्सों का उपयोग चश्मा बनाने या प्रकाश सम्बन्धी यन्त्रों को तैयार करने में होता है। कभी कभी रंगीन या अपारदर्शक क्वार्ट्ज भी मिलते हैं। इसकी मणिभ-आकृति बड़ी दुरूह है, मानो यह षष्ठ षट्कोणीय प्रिज्म हो और सिरों पर षट्कोणीय पिरामिड, पर फिर भी यह त्रिनताक्ष जाति का है (चित्र ८४)।

त्रिडाइमाइट—इसका घनत्व २·२८ है। क्वार्ट्ज की अपेक्षा कम पाया जाता है। अधिकतर इसके मणिभों में षट्भुजीय पत्र होते हैं।

क्रिस्टोबेलाइट—सन् १९१२ में श्वार्ज (Schwarz) ने चूर्ण किये हुये क्वार्ट्ज को १५००° पर गला कर इसे तैयार किया था। इसका घनत्व २·३४ है।

कृत्रिम विधि से क्वार्ट्ज बनाना—यदि जलयुक्त सिलिका को विलेय काँच (सोडियम सिलिकेट) के विलयन के साथ काँच की बन्द नली में गरम किया जाय तो क्वार्ट्ज के छोटे छोटे टुकड़े बनते हैं।

अगर काँच की नली में केवल विलेय काँच लिया जाय तो तपाने पर थोड़ा सा नली का काँच इसमें घुल जाता है। ठंढा करने पर सिलिका जम जायगा। लगभग १८०° के ऊपर क्वार्ट्ज बनता है, और नीचे तापक्रमों पर त्रिडाइमाइट।

श्लेष या कोलायडीय सिलिका के १०% विलयन को बन्द नली में २५०° तक देर तक गरम करने पर क्वार्ट्ज के बड़े मणिभ बनते हैं।

सिलिका की सभी जातियाँ ऑक्सिहाइड्रोजन ज्वाला में १७१०° के निकट पिघलती हैं और बिजली की भट्टी में २२३०° के निकट उबलती हैं। पिघलने से कुछ पूर्व इतनी नरम हो जाती हैं कि उनके तार खींचे जा सकते हैं।

अमणिभ सिलिका प्रकृति में कई रूपों में पाया जाता है। क्वार्ट्ज के बड़े पत्थर ऊपरी दृष्टि से अमणिभ ही प्रतीत होते हैं, पर वस्तुतः उनमें मणिभ क्वार्ट्ज के अतिसूक्ष्म कण हैं। अनेक प्रकार के रत्न मणिभ और अमणिभ सिलिका के मिश्रण हैं। रत्नों में निम्न उल्लेखनीय हैं—

चैलकेडोनी—पीला, अर्धपारदर्शक
कार्नीलियन—लाल
सार्ड —भूरा लाल
क्राइसोप्रेज़—सेब सा हरा
ओनिक्स —लाल
फ्लिंट —पीला, लाल या काला (लोहे के ऑक्साइडों के कारण)
ओपल —कई प्रकार का।

शुद्ध सिलिका—यदि खनिज के सिलिकेटों को सोडियम और पोटैसियम कार्बोनेटों के साथ प्लैटिनम की मूषा में गलाया जाय तो मेटासिलिकेट बनते हैं—

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

गले हुए द्रव्य को पीस करके सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ उबालने पर लोहा आदि अशुद्धियाँ तो घुल जाती हैं, और लुआबदार सिलिसिक ऐसिड का अवक्षेप आ जाता है। इसे छान और धोकर जलकुंडी पर सुखाया जाता है। जब तक सब लोहा दूर न हो जाय, इसे बार बार उबलते सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से धोया जाता है। बाद को प्लैटिनम प्याली में तपाकर सुखा लेते हैं।

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$$

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$$

यह पानी और सभी ऐसिडों में (फॉसफोरिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिडों को छोड़ कर) अविलेय है। गरम सान्द्र दाहक क्षारों में यह घुल जाता है।

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

सिलिका और लेड ऑक्साइड ऊँचे तापक्रम तक गलाने पर लेड सिलिकेट देते हैं—

$$PbO + SiO_2 = PbSiO_3$$

सिलिसिक ऐसिड—सोडियम या पोटैसियम सिलिकेट के विलयन में ऐसिडों के डालने पर लुआबदार सिलिका का अवक्षेप आता है, जो पानी में भी थोड़ा सा विलेय है एवं क्षार, सोडियम कार्बोनेट और अम्लों में भी। हवा में सुखाये जाने पर इसमें १६ प्रतिशत पानी बच रहता है जिसके अनुसार इसका सूत्र $SiO_2 \cdot H_2O$ अथवा H_2SiO_3 ठहरता है। इसको **मेटासिलिसिक ऐसिड** कहते हैं।

इसे यदि १००° तापक्रम पर सुखाया जाय तो कुछ पानी और उड़ जाता है। अब १३% पानी बच रहता है, और इस समय सिलिका अलेविय बन जाता है, और अधिक गरम करने पर पानी धीरे धीरे कम तो होता जाता है, पर यदि इस कमी के वेग का वक्र खींचा जाय, तो उसमें कहीं पर भी कोई ऐसी अपवादता नहीं प्रतीत होती जिसके आधार पर हाइड्रेट होने की कल्पना की जा सके। ५००° के निकट सभी पानी अलग हो जाता है।

जब सिलिकन फ्लोराइड, SiF_4, को पानी के संपर्क में लाया जाता है तो जो श्लिष या लुआबदार सिलिका मिलता है, उसे ईथर से धोकर छन्ने कागजों के बीच में सुखा लिया जाय, तो जो ऐसिड मिलता है उसका संगठन H_4SiO_4 (या $SiO_2 \cdot 2H_2O$) प्रतीत होता है। इसे **ऑर्थो सिलिसिक ऐसिड** कहते हैं।

$$SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + H_4SiO_4$$

ऑर्थो-और मेटा-सिलिसिक ऐसिडों में सम्बन्ध इस प्रकार है—

$$\underset{\text{सिलिकन फ्लोराइड}}{F-\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{Si}}-F} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ऑर्थो-सिलिसिक ऐसिड}}{HO-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{Si}}-OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{मेटा-सिलिसिक ऐसिड}}{O=Si\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{सिलिका}}{O=Si=O}$$

वस्तुतः ऑर्थो ऐसिड का मुक्त रूप में रहना संदिग्ध ही है। संभव है यह दोनों ऐसिड बहुलावयवी होकर रहते हों—$(H_4SiO_4)_4$ और $(H_2SiO_3)_4$। इन दोनों ऐसिडों से बने सिलिकेट प्रकृति में बहुत पाये जाते हैं।

कोलायडीय या श्लैष सिलिसिक ऐसिड—यदि सोडियम सिलिकेट विलयन को १००° तक गरम किया जाय और फिर इसमें हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड छोड़ा जाय, तो सिलिका जेल, $SiO_2 . 2H_2O$, का अवक्षेप आता है। पर यदि १०० c.c. ठंडे हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड (१ भाग सान्द्र में १ भाग पानी) को २०० c.c. ठंडे "जल-कांच" के विलयन में (३०% सोडियम सिलिकेट के हिसाब का विलयन) डाला जाय तो सिलिसिक ऐसिड का **श्लैष या कोलायडीय** विलयन जिसे विलय या **सौल** (Sol) भी कहते हैं मिलता है। यदि इस

चित्र ८५—ग्रैहम-(श्लैष रसायन का जन्मदाता)

विलय का पार्चमेंट कागज में अपोहन (dialysis) किया जाय तो इसका सोडियम क्लोराइड सब बाहर निकल आवेगा और सिलिसिक ऐसिड विलय कागज के थैले में रह जायगा।

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

कोलायडीय विलयों को शुद्ध करने की इस अपोहन विधि का प्रयोग ग्रैहेम (Graham) ने सबसे पहले सन् १८६१ में किया था।

सिलिकेट—यह कहा जा चुका है कि भूमंडल की समस्त शिलाओं का मुख्य अंश सिलिकेट है। इन सिलिकेटों की भिन्न भिन्न प्रकार की रचना मिलती है। हम यह कह सकते हैं कि मुख्यतया सब सिलिकेट ६ काल्पनिक सिलिसिक ऐसिडों के लवण हैं। यह सब ६ काल्पनिक ऐसिड ऑर्थो-सिलिसिक ऐसिड में पानी की भिन्नता करके उत्पन्न किये जा सकते हैं—

१. **ऑर्थो-सिलिसिक ऐसिड**—H_4SiO_4—इसके लवण ऑर्थो-सिलिकेट। उदाहरण—**जरकोन**, $ZrSiO_4$; **ओलिविन**, Mg_2SiO_4 ; **गार्नेट**, $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ ।

२. **मेटा-सिलिसिक ऐसिड**—H_2SiO_3, अर्थात् (H_4SiO_4—H_2O)। इसके लवण मेटा-सिलिकेट। उदाहरण—**वोलेस्टोनाइट**, $CaSiO_3$; **बेरील**, $Be_3Al_2(SiO_3)_6$; **ऐस्बेस्टस** $Mg_3Ca(SiO_3)_4$।

३. **ऑर्थो-द्विसिलिसिक ऐसिड**—$H_6Si_2O_7$, अर्थात् ($2H_4SiO_4$—H_2O । इसके लवण ऑर्थो-द्विसिलिकेट। उदाहरण—**सरपेंटाइन**, $Mg_3Si_2O_7$; **केओलिनाइट**, $Al_2Si_2O_7+2H_2O$ ।

४. **मेटा-द्विसिलिसिक ऐसिड**—$H_2Si_2O_5$, अर्थात् ($2H_4SiO_4$—$3H_2O$)। इसके लवण मेटा-द्विसिलिकेट। उदाहरण—**पेटेलाइट** $LiAl(Si_2O_5)_2$ ।

५. **ऑर्थो-त्रिसिलिसिक ऐसिड**—$H_8Si_3O_{10}$, अर्थात् ($3H_4SiO_4$ —$2H_2O$)। इसके लवण ऑर्थो-त्रिसिलिकेट। उदाहरण—**मेलिलिथ**, $Ca_4Si_3O_{10}$ ।

६. **मेटा-त्रिसिलिसिक ऐसिड**—$H_4Si_3O_8$, अर्थात् ($3H_4SiO_4$—$4H_2O$)। इसके लवण मेटा-त्रिसिलिकेट। उदाहरण—**ऑर्थोक्लेज**, $KAlSi_3O_8$।

जिन सिलिकेटों की रचना इन ६ समूहों में से किसी के अनुकूल नहीं है, वे अधिकतर भास्मिक लवण समझे जाते हैं, जैसे **सायनाइट**, $(AlO)_2SiO_3$ अथवा $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ।

ऊपर वर्णित ६ सिलिसिक ऐसिडों को निम्न प्रकार चित्रित किया जा सकता है।

१. ऑर्थो-सिलिसिक ऐसिड २. मेटा-सिलिसिक ऐसिड ३. ऑर्थो- द्विसिलिसिक ऐसिड

४. मेटा-द्विसिलिसिक ऐसिड

५. ऑर्थो त्रिसिलिसिक ऐसिड

६. मेटा-त्रिसिलिसिक ऐसिड

सिलिकेट आयनों की रचना—एक्स-रश्मि के चित्रों द्वारा यह पता चला है कि सिलिकेटों में Si और O परमाणुओं के बीच की दूरी, (Si–O), १.६२A° है और दो ऑक्सीजनों के बीच की दूरी, (O–O), २·७A° है।

ऑर्थो सिलिकेट, Na_4SiO_4, से ऑर्थो सिलिकेट आयन, SiO_4^{----}, मिलती है जिस पर ४ ऋणात्मक आवेश हैं (अर्थात् ४ सोडियम परमाणुओं से ४ एलेक्ट्रोन इसने ले लिये हैं)।

$$Na_4SiO_4 \rightarrow 4Na^+ + SiO_4^{----}$$

ये चारो एलेक्ट्रोन सिलिकन के चारो ओर एकसाँ प्रस्तृत हैं। यदि सिलिकन को चतुष्फलक के केन्द्र में माना जाय तो ४ ऑक्सीजन ४ विद्युत् आवेशों सहित चतुष्फलक के एक एक कोने पर स्थिति होंगे।

$$SiO_4^{----} = \begin{array}{c} {}^{-}O \quad\quad O^{-} \\ \quad Si \quad \\ {}^{-}O \quad\quad O^{-} \end{array}$$

जो सिलिकेट ऑर्थो नहीं है उनमें दो जाति के ऑक्सीजन परमाणु होंगे। एक तो वे जो एक ही ओर सिलिकन परमाणुओं से आबद्ध हों, और दूसरे वे जो दोनों ओर दो सिलिकन परमाणुओं से आबद्ध हों। दूसरे प्रकार के इन ऑक्सीजन परमाणुओं पर ऋणात्मक आवेश नहीं होता। उदाहरणतः—

$$Na_6Si_2O_7 = 6Na^+ + Si_2O_7^{------}$$

सिलिकेट आयन पर छः ऋणात्मक आवेश हैं, और कुल ७ ऑक्सीजन हैं। स्पष्टतः १ ऑक्सीजन ऐसा है जिस पर कोई आवेश नहीं है अर्थात् यह दूसरी जाति का है—अर्थात् दोनों ओर सिलिकन परमाणुओं से आबद्ध है—

```
                    O⁻       O⁻
                    |        |
SiO ६-        ⁻O—Si—O—Si—O⁻
                    |        |
                    O⁻       O⁻
```

यदि किसी सिलिकेट में दो से अधिक सिलिकन परमाणु हों, तो दो संभावनायें हो सकती हैं। या तो प्रोपेन, ब्यूटेन आदि के समान, सब सिलिकन परमाणु एक ही खुली शृंखला में हों—

—Si—O—Si—O—Si— जैसे —C—C—C—

अथवा सायक्लो-प्रोपेन, सायक्लो-ब्यूटेन आदि के समान बन्द वलय (closed rings) में हों—

इन आयनों की संयोज्यता की संख्या तो उन ऑक्सीजनों की संख्या पर निर्भर है जिन्होंने सोडियम परमाणुओं से ऋण आवेश प्राप्त किये हैं। एलेक्ट्रोन प्राप्त कर के ये ऑक्सीजन परमाणु एक ही ओर सिलिकन से आबद्ध होंगे। शेष आक्सीजन परमाणु दोनों ओर सिलिकन से आबद्ध होंगे। कुछ उदाहरण हम देते हैं—

(१) $Na_6Si_3O_9 \rightarrow 6Na^+ + Si\ O^{६-}$

सिलिकेट आयन पर ऑक्सीजन के

इसमें सिलिकेट आयन पर ६ ऋण आवेश हैं, जो ऑक्सीजन के ६ परमाणुओं पर स्थित होंगे। कुल ऑक्सीजन परमाणु ९ हैं, अतः ३ ऑक्सीजन दोनों ओर सिलिकन से आबद्ध होंगे—

सिलिकेट आयन, $Si_3O_9^{६-}$

(२) $Na_8Si_4O_{12} \rightarrow 8Na^+ + Si_4O_{12}^{8-}$

इसमें सिलिकेट आयन पर ८ ऋण आवेश हैं; जो ८ ऑक्सीजन परमाणुओं पर स्थित हैं। कुल ऑक्सीजन परमाणु १२ हैं। अर्थात् ४ ऑक्सीजन परमाणु दोनों ओर सिलिकन से आबद्ध हैं—

सिलिकेट आयन $Si_4O_{12}^{8-}$

(३) $Na_{12}Si_6O_{18} \rightarrow 12Na^+ + Si_6O_{18}^{12-}$

इस सिलिकेट आयन पर १२ ऋण आवेश हैं, जो १२ ऑक्सीजन परमाणुओं पर स्थित हैं। कुल ऑक्सीजन परमाणु १८ हैं, अतः ६ ऑक्सीजन परमाणु दोनों ओर सिलिकन से संयुक्त हैं। यह यौगिक रचना में सायक्लो-हेक्सेन के समान है।

(४) मेटा सिलिकैट, Na_2SiO_3, अपने बहुलावयव रूप में $(Na_2SiO_3)x$ होता है।

$$(Na_2SiO_3)_x = 2xNa^+ + (SiO_3)_x^{2x-}$$

इसमें प्रत्येक सिलिकन के साथ ३ ऑक्सीजन परमाणु हैं, जिनमें से २ परमाणुओं पर ही ऋण आवेश है। प्रत्येक शेष तीसरा ऑक्सीजन दोनों ओर सिलिकन परमाणुओं से आबद्ध होगा। इसे निम्न प्रकार चित्रित कर सकते हैं।

```
 O⁻  O⁻   O⁻  O⁻   O⁻  O⁻
  \  /     \  /     \  /
 —Si—O—Si—O—Si
                     |
                     O
                     |
 —Si—O—Si—O—Si
  /  \     /  \     /  \
 O⁻  O⁻   O⁻  O⁻   O⁻  O⁻
```

यह विवृत या खुली शृंखला की सूत्र रचना (fibre structure) है। एक्सरश्मि से इसका समर्थन होता है।

काँच और उसका व्यवसाय—भारतवर्ष में रेह मिट्टी जिसमें बालू भी मिली रहती है, और चूने को गला कर बहुत पुराने समय से काँच बनता रहा है। कभी कभी इसमें क्वार्ट्ज या स्फाटिक भी पीस कर मिलाया जाता रहा है। मध्यप्रान्त के बुलढाना प्रान्त की लोनर झील के तट पर सन् १८५६ में काँच की चूड़ियाँ बनाने की दो फैक्टरियाँ थीं। मैसूर में जहाँ स्फटिक होता है, लगभग १५० वर्ष से चीतलद्रुग प्रान्त में कारखाना रहा है। पंजाब में २०० वर्ष पुराना व्यवसाय अब तक चला आता रहा है।

आजकल हमारे देश में काँच के कई कारखाने हैं। इन सबके लिये शुद्ध अच्छी बालू आवश्यक है। बिहार-उड़ीसा में मंगलहाट और पीर पहाड़ के बालू के पत्थर साधारण काँच के लिये अच्छे हैं। भागलपुर की पथरघट्टा बालू में लोहा नहीं है। लघड़ा और बड़गढ़ (नैनी) के निकट की अच्छी शुद्ध बालू कई कारखानों में काम आती है। होशिपुर जिले के जैजों दोआब और जयपुर रियासत के सवाई माधोपुर में भी अच्छी बालू होती है। प्रयाग, फीरोजाबाद, बहजोई, अमृतसर, लुधियाना आदि में काँच के अच्छे कारखाने हैं। पर०

इस देश के लगभग ३० कारखानों से भी हमारी माँग पूरी नहीं होती है। सन् १९३२-३३ में १ करोड़ ८७ लाख रुपयों का काँच देश में बाहर से आया जिसमें ३५.५ % चूड़ियों के रूप में था, १२.६ % दानों के रूप में (मोती आदि), १४ % बोतलों के रूप में और १२ % दरवाज़ों में लगाने के काँच के शीशों के रूप में। विलायती काँच का सोडा अधिकतर अमोनिया-सोडा विधि से बनाया जाता है। काँच बनाने में सोडियम सलफेट, सुहागा, और सोडियम नाइट्रेट का भी भिन्न भिन्न उद्देश्यों से उपयोग होता है।

काँच की कोई एक परिभाषा देना कठिन है। यह अमणिभ, कठोर और भंजनशील होता है। यह कुछ आम्लिक ऑक्साइडों जैसे सिलिका, बोरिक ऑक्साइड, और फॉसफेरिक ऑक्साइड को धात्विक ऑक्साइडों (जैसे सोडियम, पोटैसियम, कैलसियम, सीसा आदि के) के साथ गलाने से बनता है। गले हुये द्रव्य को इतनी शीघ्रता से ठंढा किया जाता है कि काँच के सिलिकेट मणिभ न हो सकें। इसे अतिशीतलीकृत (super-cooled) द्रव समझना चाहिये।

(क) काँच बनाने में निम्न **आम्लिक ऑक्साइडों** का विशेष प्रयोग होता है—

(१) **सिलिका,** SiO_2 —यह बालू के रूप में लिया जाता है। बालू के कण एक आकार के होने चाहिये। न इतने बड़े हों कि प्रतिक्रिया होवे ही नहीं, और न इतने छोटे हों कि प्रतिक्रिया ज़ोरों से होवे। इसमें लोहे का ऑक्साइड या कार्बनिक अशुद्धियाँ नहीं होनी चाहिये।

(२) **बोरन त्रिऑक्साइड,** B_2O_3 —यह बोरिक ऐसिड या सुहागा के रूप में छोड़ा जाता है। यदि कम प्रसार-निरूपक (coefficient of expansion) का काँच बनाना हो तो इसका उपयोग करना चाहिये।

(३) **फॉसफोरस का ऑक्साइड,** P_2O_5—यह कैलसियम फॉसफेट के रूप में छोड़ा जाता है। आर्सीनियस ऑक्साइड, As_2O_3, का और इसका उपयोग धुँधले काँच बनाने में होता है।

(ख) इनके अतिरिक्त निम्न **भास्मिक ऑक्साइडों** का प्रयोग होता है—लीथिया, सोडा, चूना, पोटाश, बेराइटा, मेगनीशिया, सीसे का और जस्ते का; कभी कभी रुबीडियम का ऑक्साइड भी उपयोगी होता है।

सोडियम ऑक्साइड के लिये सोडा राख, Na_2CO_3, सोडियम नाइट्रेट, या सोडियम सलफेट और कार्बन का मिश्रण काम में लाते हैं। पोटाश पोटैसियम कार्बोनेट या नाइट्रेट के रूप में और कैलसियम चूने या कैलसियम कार्बोनेट के रूप में लेते हैं। यदि ऊँचे वर्त्तनांक का काँच बनाना हो तो बेरियम कार्बोनेट का उपयोग होता है।

चूना और सीसे के ऑक्साइड के स्थान में जस्ते के ऑक्साइड के उपयोग से ताप-विरोधी काँच बनता है।

(ग) काँच के रंग—यदि रंगदार काँच बनाने हों तो गले हुये काँच में कुछ धात्विक लवण या ऑक्साइड मिलाने चाहिये। किस पदार्थ से कैसा रंग आवेगा यह नीचे दिया जाता है—

पदार्थ	रंग
कार्बन	एम्बर रंग
कैडमियम सलफाइड	नीबू सा पीला
कोबल्ट ऑक्साइड	गहरा नीला
क्यूप्रस लवण	लाल
क्यूप्रिक लवण	मोरकंठ सा नीला
कैसियस का पर्प्ल (गोल्ड क्लोराइड)	लाल
पोटैसियम द्विक्रोमेट	हरा या हरित पीला
फेरस लवण	हरा
फेरिक लवण	हरा
मैंगनीज़ ऑक्साइड	हलके लाल से काले तक
सोडियम यूरेनेट	पीला प्रतिदीप्तक
सेलेनियम	लाल

भट्ठियाँ—काँच बनाने के सब मसाले अच्छी तरह से महीन पीस कर मिलाये जाते हैं, और यदि आवश्यक हो तो मिला कर फिर पिसाई करते हैं। इस मिश्रण का नाम "बैच" (batch) है। इसे या तो टैंक भट्ठी के टैंक में या घट-भट्ठी (pot furnace) के घट में भरते हैं।

घट-भट्टी—काँच बनाने का घट बन्दर के रूप की मिट्टी की बनी हुई विशाल मूषा होती है। अनेक घट भट्टी के चारों ओर एक वृत्त में रक्खे होते हैं। आग का विधान पुनरुत्पादन सिद्धान्त (regenerative) के आधार पर होता है अर्थात् भट्टी से जो गैसें गरम होकर उठती हैं, वे फिर भट्टी में आने वाली हवा को अपनी गरमी दे देती हैं, इस प्रकार गरमी का व्यर्थ नुकसान नहीं होता।

टैंक भट्टी—इसमें आयताकार एक हौज सा होता है जिसमें काँच गलाया जाता है। यह उत्पादक गैस (producer gas) से गरम किया जाता है। इसमें भी पुनरुत्पादन सिद्धान्त का उपयोग करते हैं जैसा ऊपर कहा गया है।

"बैच" में पुराने काँच के टुकड़े भी मिला दिये जाते हैं जिन्हें **"कलेट"** (cullet) कहते हैं। इनके मिलाने पर बैच के गलने में सहायता होती है। द्रवणांक कम हो जाता है। जब सब मसाला गल गया तो बीच बीच में परीक्षा करते रहते हैं कि यह काम योग्य है या नहीं, और इसमें से कार्बन द्वि ऑक्साइड और गन्धक द्वि ऑक्साइड के बुलबुले बन्द हो गये या नहीं। जब ऐसा हो जाय, तो इसे "प्लेन" (plain) कहते हैं। अब गरम करना बन्द कर देते हैं, और भट्टी को ठंढा होने देते हैं। जो मैल ऊपर उतरा आता है उसे काँछ कर अलग कर देते हैं। इस काँच से फिर जो चीज़ें चाहें बनाते हैं। मुँह की साँस से फुला कर बोतल, चिमनी आदि तैयार की जाती हैं। ऐसा करने को काँच फुलाना या फूँकना (glass blowing) कहते हैं।

भट्टी की प्रतिक्रियायें—साधारण काँच कैलसियम सोडियम सिलिकेट $CaO.\,Na_2O.\,5SiO_2$ होता है। बालू और सोडियम कार्बोनेट को साथ साथ गलाने पर काँच सा जो पदार्थ मिलता है, उसे **जल-काँच** (water glass) कहते हैं क्योंकि यह पानी में विलेय है—

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

इसी प्रकार की प्रतिक्रिया से कैलसियम सिलिकेट बनता है (चूने के पत्थर और बालू के योग से)—

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

चूने के पत्थर, सोडा और बालू तीनों को साथ साथ गलाने पर कैलसियम सोडियम सिलिकेट बनेगा—

$$CaCO_3 + Na_2CO_3 + 6SiO_2 = CaO.Na_2O.\ 6SiO_2 + 2CO_2$$

अधिकतर १०० भाग बालू, ३५ भाग सोडा-राख और १५ भाग चूने का पत्थर—इस अनुपात में तीनों को मिला कर गलाते हैं।

कभी कभी सॉल्ट केक, Na_2SO_4, और कोयले के मिश्रण को बालू और चूने के पत्थर के साथ गलाया जाता है—

$$2Na_2SO_4 + C + 2SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2 + CO_2$$
$$Na_2SiO_3 + CaCO_3 + 5SiO_2 = CaO.Na_2O.6SiO_2 + CO_2$$

काँच का मृदुकरण (annealing)—काँच के बर्त्तन जिस समय काँच फूँक कर तैयार किये जाते हैं, बहुत गरम होते हैं, और वे एकदम ठंढे कर दिये जायँ तो विषम संकुचन के कारण टूट जाते हैं, अतः यह आवश्यक होता है कि उन्हें धीरे धीरे ठंढा होने दिया जाय। प्रयोगशाला में जब काँच को फुला कर बल्ब आदि तैयार करते हैं, तो उसे बर्नर की कज्जली से लपेट देते हैं, जिससे एकदम ठंढे न हों। धीरे धीरे ठंढे करने की क्रिया को **मृदुकरण** कहते हैं। काँच के कारखानों में भट्टी के आसपास कई कमरे लगातार इस प्रकार के होते हैं कि एक गरम होता है, दूसरा उससे कम गरम, आगे वाला और कम गरम। काँच के बर्तन एक कमरे में से दूसरे कमरे में थोड़ी थोड़ी देर के बाद ले जाये जाते है। इस प्रकार वे चटखने से बचते रहते हैं।

काँच की जातियाँ—बाजार में कई प्रकार के काँच दिखायी पड़ते हैं। अलग अलग कामों के लिये अलग अलग तरह के काँच बनाने पड़ते हैं। हम इनमें से कुछ का उल्लेख करेंगे।

१. **सोडा काँच**—यह बालू, चूने के पत्थर और सोडा-राख से (या सोडियम सलफेट और कोयले के मिश्रण से) बनता है। यह साधारण काँच है।

२. **बोहेमियन या पोटाश काँच**—यह सोडा-राख की जगह पोटैसियम कार्बोनेट या नाइट्रेट लेकर बालू और चूने के पत्थर को साथ गला कर बनता है। सोडा काँच की अपेक्षा यह ऊँचे तापक्रम पर गलता है।

३. **फ्लिंट काँच**—यह पोटैसियम कार्बोनेट, बालू और लेड ऑक्साइड के योग से बनता है (चूने के स्थान में PbO)। इसका वर्त्तनांक ऊँचा है। बिजली के बल्ब और प्रकाश यंत्रों के बनाने में काम आता है।

४. **येना काँच** (Jena glass)--येना नगर के शॉट (Schott) और एबे (Abbe) ने इसे पहली बार बनाया। इसमें बोरिक ऐसिड, आर्सेनिक ऐसिड और फॉसफोरिक ऐसिड भी सिलिका के अतिरिक्त होते हैं, और पोटैसियम, यशद (जस्ता), ऐल्यूमीनियम और बेरियम के ऑक्साइड भी होते हैं। रासायनिक प्रयोगशाला के उत्तम काम के लिये यह सर्वोत्तम काँच है। इस पर अम्ल और क्षार का प्रभाव शीघ्र नहीं होता।

५. **पायरेक्स काँच**--यह यशद (जस्ता) और बेरियम का बोरो-सिलिकेट है। गरम करने का काम इनमें सुलभता से होता है, क्योंकि ये आसानी से चटखते नहीं हैं। चाय के प्याले भी अब इससे बनते हैं।

६. **क्रूक्स काँच** (प्रकाशोपयोगी)—साधारण काँचों में सीरियम ऑक्साइड मिलाने पर यह बनता है। यह अल्ट्रावायलेट किरणों को रोक लेता है, इसलिये इसका उपयोग चश्मा बनाने में होता है।

सोडियम सिलिकेट या जल-काँच (Water glass)—सोडा-राख और शुद्ध बालू को आग्नेय ईंटों की बनी भट्ठी में एक साथ गलाने पर यह बनता है। उत्पादक गैस (producer gas) से बहुधा गलाने का काम लेते हैं। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

गले हुये काँच को निकाल लेते हैं, और गरम अवस्था में ही इस पर पानी का फौवारा छोड़ते हैं। ऐसा करने से यह चटख कर टूक टूक हो जाता है। इन टुकड़ों को बॉयलर में रख कर पानी और दाब पर की भाप के साथ गरम करते हैं। ऐसा करने पर सोडियम सिलिकेट पानी में घुल जाता है। द्रव को विशेष कड़ाहों में उड़ा कर गाढ़ा करते हैं, जब गाढ़ी चासनी सा रह जाय तो ठंढा कर लेते हैं। इसे जल-काँच कहते हैं। यह लकड़ी को अग्निजित् (fireproof) बनाने में, रेशम को भरतू करने में, और अंडों के संरक्षण में काम आता है। और भी अनेक इसके उपयोग हैं।

सिलिकन चतुःफ्लोराइड, SiF — (१) यह हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और सिलिका (या सिलिकेट) के योग से बनता है। अच्छी विधि यह है कि एक भाग बालू (या पिसा काँच) और एक भाग कैलसियम फ्लोराइड का चूर्ण लो और दोनों के मिश्रण को ६ भाग सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करो। जो गैस निकले उसे पारे के ऊपर इकट्ठा करो।

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F_2$$

$$2H_2F_2 + SiO_2 = 2H_2O + SiF_4$$

(२) यह गैस क्लोरीन और अमणिभ सिलिकन के योग से भी बनती है—

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

(३) बेरियम फ्लोसिलिकेट को गरम करने से शुद्ध सिलिकन फ्लोराइड मिलता है—

$$BaSiF_6 = BaF_2 + SiF_4$$

सिलिकन फ्लोराइड नीरंग धूमवान गैस है। बिना द्रव हुये ही यह–९७° पर ठोस हो जाती है (वायु मंडल के दाब पर)। ठोस फ्लोराइड २ वायु-मंडल पर–७७° पर पिघलता है, और इस द्रव का क्वथनांक ९४१ mm. दाब पर–६५° है। यह अमोनिया से संयुक्त होकर $SiF_4.2NH_3$ देता है।

पानी के योग से विलेय हाइड्रो-फ्लोसिलिसिक ऐसिड, H_2SiF_6, और अविलेय लुआबदार (श्लिष) आॅर्थो सिलिसिक ऐसिड बनता है—

$$3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + Si(OH)_4$$

अमोनिया विलयन के साथ अमोनियम फ्लोराइड और सिलिसिक ऐसिड बनता है—

$$SiF_4 + 4NH_4OH = Si(OH)_4 + 4NH_4F$$

तप्त सिलिकन पर फ्लोराइड को प्रवाहित करने पर एक अनिश्चित **सब-फ्लोराइड** (Si_2F_7 ?) बनता है जो श्वेत चूर्ण है, और पोटैसियम परमैंगनेट को अपचित करता है।

सिलिको-फ्लोरोफाम, $SiHF_3$—यह सिलिकन-क्लोरोफार्म, $SiHCl_3$, के समान है। स्टैनिक फ्लोराइड, SnF_4, या टाइटेनियम चतुः-फ्लोराइड और सिलिकन-क्लोरोफार्म के योग से बनता है—

$$4SiHCl_3 + 3SnF_4 = 4SiHF_3 + 3SnCl_4$$

यह ज्वलनशील गैस है जिसका क्वथनांक –८०·२°, और द्रवणांक –११०° है। गरम करने पर यह विभाजित हो जाता है—

$$4SiHF_3 = 3SiF_4 + 2H_2 + Si$$

पानी के योग से यह सिलिसिक ऐसिड, फ्लोसिलिसिक ऐसिड और हाइड्रोजन देता है—

$$2SiHF_3 + 4H_2O = H_2SiF_6 + Si(OH)_4 + 2H_2$$

हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड, या सिलिको-फ्लोरिक ऐसिड, H_2SiF_6—सन् १७७१ में शीले (Scheele) ने पानी और सिलिकन फ्लोराइड की प्रतिक्रिया का निरीक्षण किया, पर १८२३ में बर्ज़ीलियस ने इसका ठीक समाधान किया।

$$3SiF_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2H_2SiF_6$$

लुआबदार (श्लिष्ट) सिलिसिक ऐसिड को यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घोला जाय तो और हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड बनता है—

$$Si(OH)_4 + 6HF = H_2SiF_6 + 4H_2O$$

यदि सिलिकन फ्लोराइड गैस को सान्द्र हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में प्रवाहित किया जाय, और विलयन को बर्फ में ठंढा किया जाय, तो $H_2SiF_6 . 2H_2O$ के मणिभ (द्रवणांक १९°) प्राप्त होंगे।

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

इस ऐसिड के विलयन में यदि कास्टिक सोडा का विलयन छोड़ा जाय तो पहले तो **सोडियम फ्लोसिलिकेट,** Na_2SiF_6, बनता है, और बाद को सिलिसिक ऐसिड का अवक्षेप आता है।

$$H_2SiF_6 + 2NaOH = Na_2SiF_6 + 2H_2O$$

$$Na_2SiF_6 + 4NaOH = 6NaF + Si(OH)_4$$

इस प्रकार १ अणु ऐसिड के लिये ६ अणु NaOH के लगेंगे, और तब फीनोलथैलीन से लाल रंग आवेगा।

इस ऐसिड के लवणों को **फ्लोसिलिकेट** अथवा **सिलिकोफ्लोराइड** कहते हैं। ये सिलिकन फ्लोराइड गैस और अन्य ठोस फ्लोराइडों के योग से भी बनते हैं—

$$SiF_4 + 2NaF = Na_2SiF_6$$

कुछ सिलिको फ्लोराइड काफी अविलेय हैं जैसे—Li_2SiF_6, K_2SiF_6, Na_2SiF_6, $BaSiF_6$, $CaSiF_6$। इनमें से सोडियम और पोटैसियम के श्लिष्ट या लुआबदार अवक्षेप देते हैं। यह निम्न प्रतिक्रिया से अवक्षेप देंगे—

$$2NaCl + H_2SiF_6 = Na_2SiF_6 + 2HCl$$

बेरियम का सफेद मणिभीय अवक्षेप होता है। स्ट्रौंशियम-सिलिको फ्लोराइड विलेय है।

सिलिकन चतुःक्लोराइड, $SiCl_4$.—सिलिकन के कई क्लोराइड ज्ञात हैं जैसे—Si_2Cl_6, Si_3Cl_8, Si_4Cl_{10}, Si_5Cl_{12}, Si_6Cl_{14} आदि पर इन सब में चतुःक्लोराइड ही अधिक उल्लेखनीय है।

(१) सन् १८२३ में बर्ज़ीलियस ने अमणिभ सिलिकन को शुष्क क्लोरीन के प्रवाह में गरम करके इसे बनाया—

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$$

(२) बालू और मेगनीशियम चूर्ण के रक्त-तप्त मिश्रण पर क्लोरीन प्रवाहित करके भी यह बनता है—

$$SiO_2 + 2Mg + 2Cl_2 = 2MgO + SiCl_4$$

(३) बालू और कोयले के चूर्ण को श्वेत ताप तक गरम करके क्लोरीन के योग से भी यह बनाया जा सकता है—

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$$

यह नीरंग वाष्पशील द्रव है, घनत्व १·५२४; द्रवणांक—७०°, क्वथनांक ५६·८°। हवा में से जल लेकर यह धुआँ देता है। जल से उदविच्छेदन हो जाता है—

$$SiCl_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4HCl$$

यदि गैस को पानी में प्रवाहित किया जाय तो सिलिसिक ऐसिड का लुआबदार (श्लिष) अवक्षेप आता है।

सिलिकन चतुःक्लोराइड अमोनिया के योग से श्वेत अमणिभ चूर्ण, $SiCl_4 . 6NH_3$, देता है।

सिलिकन त्रिक्लोराइड, Si_2Cl_6—अति तप्त सिलिकन पर सिलिकन चतुःक्लोराइड की वाष्प प्रवाहित करने पर यह बनता है।

$$2Si + 6SiCl_4 = 4Si_2Cl_6$$

यह नीरंग धूमवान द्रव है, द्रवणांक-१°। यह हवा में अपने आप जल उठता है। पानी के योग से सफेद विस्फोटक, $Si_2H_2O_4$, देता है जिसे **सिलिकन-ऑक्ज़ेलिक ऐसिड** समझना चाहिये।

$$Si_2Cl + 4H_2O = \begin{array}{c} Si\ OOH \\ | \\ Si\ OOH \end{array} + 6HCl$$

सिलिकन और क्लोरीन की प्रतिक्रिया से चतुःक्लोराइड, $SiCl_4$, के अतिरिक्त त्रिक्लोराइड, Si_2Cl_6, और अष्टक्लोराइड, Si_3Cl_8, भी बनते हैं। आंशिक स्रावण द्वारा इन्हें अलग किया जा सकता है। अष्टक्लोराइड और पानी के योग से एक श्वेत चूर्ण, $H_2Si_3O_5.H_2O$ या $H_4Si_3O_6$ बनता है जिसे सिलिकन मेसोक्ज़ेलिक (mesozalic) ऐसिड समझना चाहिये।

$$Si_3Cl_8 + 5H_2O \rightarrow Si.O\begin{array}{l} \diagup Si\ OOH \\ \diagdown Si\ OOH \end{array} + 8HCl$$

अथवा

$$Si_3Cl_8 + 6H_2O \rightarrow \begin{array}{c} OH \\ \diagdown \\ \diagup \\ OH \end{array} Si \begin{array}{c} Si\ OO \\ \diagup \\ \diagdown \\ Si\ OOH \end{array} + 8HCl$$

सिलिकन-क्लोरोफार्म, $SiHCl_3$—हाइड्रोजन क्लोराइड को रक्ततप्त सिलिकन पर (अथवा सिलिकन और मेगनीशिया के मिश्रण पर) प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$Si + 3HCl = SiHCl_3 + H_2$$

$$Si + MgO + 5HCl = SiHCl_3 + MgCl_2 + H_2O + H_2$$

इस प्रतिक्रिया में कुछ सिलिकन चतुःक्लोराइड (क्वथनांक ५६·८°) भी बनता है, जो आंशिक स्रावण द्वारा पृथक् किया जा सकता है। सिलिकन-क्लोरोफार्म का क्वथनांक ३३° और द्रवणांक–१३४° है। यह नीरंग गाढ़ा द्रव है (घनत्व १·३४६८), जल्दी आग पकड़ लेता है, ज्वाला का रंग किनारों पर हरा होता है।

सिलिकन-क्लोरोफार्म पर बर्फीले पानी के योग से एक सफेद ठोस पदार्थ मिलता है जो सिलिको-फॉर्मिक एनहाइड्राइड, $H_2Si_2O_3$, है। यह फॉर्मिक ऐसिड के समान प्रबल अपचायक है। स्वयं उपचित होकर सिलिका देता है।

$$SiHCl_3 + 2H_2O = HSi\ OOH + 3HCl$$

सिलिकन-फ़ॉर्मिक ऐसिड

$$2HSiOOH = \begin{matrix} H.SiO \\ H.SiO \end{matrix} \!\!>\! O + H_2O$$

एनहाइड्राइड

$$H_2Si_2O_3 + 2O \rightarrow 2SiO_2 + H_2O$$

सिलिकन चतुःब्रोमाइड, $SiBr_4$—यह अमणिभ सिलिकन और ब्रोमीन के योग से अथवा रक्ततप्त बालू और मैगनीशियम चूर्ण पर ब्रोमीन वाष्पों के प्रवाह से बनता है—

$$2Mg + SiO_2 + 2Br_2 = SiBr_4 + 2MgO$$

इसका क्वथनांक १५३° है।

सिलिकन त्रिक्लोराइड और ब्रोमीन के योग से **सिलिकन त्रिब्रोमाइड,** Si_2Br_6, भी बनता है जो ठोस पदार्थ है।

$$Si_2Cl_6 + 3Br_2 = Si_2Br_6 + 3Cl_2$$

सिलिकन ब्रोमोफार्म, $SiHBr_3$—यह सिलिकन और हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$Si + 3HBr = Si\ HBr_3 + H_2$$

इसका क्वथनांक ११६° और द्रवणांक–१००° है।

सिलिकन चतुःआयोडाइड, SiI_4—यह आयोडीन वाष्प और सिलिकन के योग से बनता है—

$$Si + 2I_2 = SiI_4$$

चाँदी के महीन चूर्ण के साथ गरम करने पर यह त्रिआयोडाइड, Si_2I_6, भी देता है—

$$2SiI_4 + 2Ag = 2AgI + Si_2I_6$$

त्रिआयोडाइड के सुन्दर मणिभ होते हैं; यह धूमवान पदार्थ है।

सिलिकन-आयोडोफार्म, $SiHI_3$—यह हाइड्रोजन आयोडाइड और आयोडीन के मिश्रण को सिलिकन पर प्रवाहित करने से बनता है। इसका क्वथनांक संभवतः २२०° के निकट है।

सिलिकन के अनेक ऑक्सिक्लोराइड जैसे Si_2OCl_4 (क्वथनांक १३७°) $Si_4O_4Cl_8$ (क्वथनांक २००°) आदि भी प्राप्त हैं।

सिलिकन कार्बाइड या कार्बोरंडम, SiC—बालू को कार्बन के साथ ऊँचे तापक्रम तक गलायें तो सिलिकन कार्बाइड, SiC, बनता है—

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

यह प्रतिक्रिया बिजली की भट्ठी में की जाती है। इसमें एलेक्ट्रोड ग्रेफाइट के होते हैं, और भट्ठी के अगल-बगल लगे होते हैं। दोनों एलेक्ट्रोडों की नोकों के बीच में कोक के चूरे की एक पंक्ति होती है जो बिजली की धारा के चालक का काम करती है, इसके चारों ओर बालू, कोयले और नमक का मिश्रण भरा रहता है। नमक का उपयोग बालू और कोयले को चिपकाये रखने का है। प्रतिक्रिया पूरी होने पर काली चमकदार तह कार्बोरंडम की मिलती है।

यह बड़ा ही दृढ़ पदार्थ है, और सान धरने के चाक बनाने के काम आता है। इस काम के लिये पहले कोरंडम पत्थर का उपयोग होता था इसीलिये सिलिकन कार्बाइड का नाम कार्बोरंडम पड़ा है। इस पर किसी रासायनिक पदार्थ का प्रभाव नहीं पड़ता। पर हवा की विद्यमानता में कास्टिक सोडा के साथ गलाया जा सकता है।

$$SiC + 4NaOH + 2O_2 = Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

इसके मणियों की आकृति हीरे से मिलती जुलती है।

बिजली की भट्ठी में कार्बोरंडम बनाते समय एक और पदार्थ सिलोक्सिकन (siloxicon), Si_2OC_2, भी बनता है।

सिलिकन बोराइड, SiB_3, SiB_6—ये भी कठोर पदार्थ हैं, और बोरन और सिलिकन के योग से बिजली की भट्ठी में बनते हैं।

सिलिकन नाइट्राइड—तप्त सिलिकन पर नाइट्रोजन प्रवाहित करने से SiN_2, Si_2N_3, Si_3N_4 आदि नाइट्राइड बनते हैं।

सिलिकन द्विसलफाइड, SiS_2—सिलिकन और गन्धक को साथ-साथ तपाने पर यह बनता है। सफेद रेशम की आभा सी इसकी सुइयें होती हैं। पानी के साथ यह हाइड्रोजन सलफाइड देता है। यह बालू, कोयले और कार्बन द्विसलफाइड के योग से (रक्तताप पर) भी बनता है—

$$SiO_2 + CS_2 + C = SiS_2 + 2CO$$

वंग, टिन या स्टैनम, Sn.

[Tin or Stannum]

वंग या टिन इस देश की पुरानी परिचित धातु है जिसका प्रयोग काँसा बनाने में किया जाता है। काँसा मिश्र देश में भी ईसा से २००० वर्ष पूर्व का पाया गया है। यह प्रकृति में काफी विस्तृत है। इसका परिचित अयस्क **कैसिटेराइट** या वंग पत्थर, SnO_2, है। इसका द्रवणांक ११२७° है। यह ताँबे, लोहे और जस्ते के माक्षिकों के साथ मिला हुआ भी पाया जाता है। बर्मा में कैसिटेराइट काफी मात्रा में पाया जाता है, विशेषतया टेवॉय, एम्हर्स्ट और शान रियासतों में। सन् १९३७ में ६.६ लाख टन अयस्क यहाँ से प्राप्त किया गया।

चित्र ८६—वंग पत्थर

धातुकर्म—कैसिटेराइट (टिन स्टोन या वंग पत्थर) से धातु प्राप्त करने की प्रतिक्रिया के निम्न अंग हैं—

(१) अयस्क को पहले शिलाओं के कंकड़-पत्थरों से पृथक् किया जाता है। यह काम अधिकतर पानी के प्रवाह द्वारा धो कर करते हैं। अयस्क के भारी कण नीचे बैठ जाते हैं, और हलका कूड़ा-कचरा ऊपर आ जाता है जो पानी में घुल जाता है। इस प्रकार अयस्क का मूलशोधन हुआ।

(२) मूल शोधित अयस्क का बड़ी क्षेपक भट्टी में निस्तापन करते हैं। आरंभ में तो धीरे धीरे गरम करते हैं जिससे सलफाइड एक दूसरे में चिपक न जायँ। इस निस्तापन या जारण की क्रिया में आर्सेनिक As_2O_3 बन कर उड़ जाता है। (इसकी वाष्पों को विशेष कोष्ठों में ठंढा कर लेते हैं)। गन्धक का गन्धक द्विऑक्साइड बन जाता है और लोहे के माक्षिक का सलफेट बन जाता है।

(३) इस प्रकार निस्तप्त या जारित अयस्क में बहुधा लोहे और मेंगनीज़ के टंगसटेट भी होते हैं जो मूल्यवान् हैं। विद्युत्-चुम्बकीय क्षेत्र में घूमने वाली पट्टी पर इस अयस्क को धीरे धीरे गिराया जाता है। चुम्बक के निकट तो लोहे और मैंगनीज़ के टंगसटेट गिर पड़ते हैं, और वंग का ऑक्साइड

(स्टैनिक ऑक्साइड) दूर जा गिरता है। इस प्रकार दोनों को पृथक् कर लिया जाता है।

(४) अब इस निस्तप्त अयस्क को पानी से थोड़ा तर करते हैं और कुछ दिनों तक ढेरी में पड़ा रहने देते हैं। ऐसा करने पर शेष लोहे और ताँबे के सलफाइड तो विलेय सलफेटों में परिणत हो जाते हैं, और जो अविलेय तलछट बच जाती है वह वंग और लोहे का ऑक्साइड है। वंग ऑक्साइड भारी होने के कारण जल्दी बैठता है, अतः यह नीचे के स्तर में रहता है, और ऊपर की सतह लोहे के ऑक्साइड की होती है। पानी की सहायता से लोहे के ऑक्साइड को वंग के ऑक्साइड से पृथक् कर लेते हैं। इस प्रकार जो सान्द्र वंग ऑक्साइड मिलता है उसे "श्याम वंग" (ब्लैक टिन) कहते हैं। इसमें ७०% वंग होता है।

(५) अब "श्याम वंग" को एन्थ्रेसाइट कोयले के साथ (१ टन श्याम वंग के लिये ४ हंडरवेट कोयला) क्षेपक भट्टी में गरम करते हैं। द्रावक के रूप में थोड़ा सा चूना या फ्लोरस्पार भी मिला देते हैं।

$$SnO_2 + 2C = 2CO + Sn$$

प्रतिक्रिया में स्टैनिक ऑक्साइड का अपचयन हो जाता है और द्रवीभूत वंग धातु मिलती है। एक छेद द्वारा यह द्रव धातु बाहर बहा ली जाती है, और फिर ढाल कर इसके ठप्पे बना लेते हैं। इस प्रकार "भ्रष्ट वंग" (pig tin) मिला।

(६) अब इस प्रकार प्राप्त अशुद्ध वंग धातु का शोधन करना रह जाता है। यह शोधन द्रावण विधि (liquation process) द्वारा किया जाता है। भ्रष्ट वंग को दूसरी क्षेपक भट्टी में नियमित तापक्रम पर फिर गरम करते हैं। भ्रष्ट वंग का जो पवित्र अंश होता है वह अधिक जल्दी द्रव हो जाता है, और यह पहला भाग ढलवां लोहे के पात्र में इकट्ठा कर लिया जाता है। जो अशुद्धियों वाला भ्रष्ट भाग होता है, वह ठोस ही बना रहता है। इसके बाद शुद्ध धातु को "डंडियाते" या इसका "प्रदण्डन" करते (poling) हैं। डंडियाने की प्रक्रिया शोधक पतीली (refining kettle) में करते हैं जो ४½ फुट व्यास की होती है। इस पतीली में द्रवीभूत धातु को हरी लकड़ी के डंडे से टारते हैं। जो अशुद्धियाँ होती हैं वे या तो मैल बन कर ऊपर आ जाती है या डंडे के चारो ओर चिपट जाती हैं। इन्हें काँछ कर या छुटा कर अलग कर देते हैं।

कैसिटेराइट ---→ (घनत्व पृथक्करण) मूलशोधित अयस्क ---→ (निस्तापन) जारित अयस्क → SO_2, As_2O_3 वाष्पशील

जारित अयस्क ---→ (विद्युत् चुम्बकीय क्षेत्र) → लोहा और मैंगनीज़ टंगसटेट पृथक् ; → अचुम्बकीय अयस्क

अचुम्बकीय अयस्क | पानी → तलछट SnO_2 (श्याम वंग) ; विलयन $CuSO_4$, $FeSO_4$

तलछट ---→ ($C + CaO$) भ्रष्ट वंग ---→ (द्रावण प्रदण्डन) शुद्ध वंग ---→ (विद्युत् विच्छेदन) अतिशुद्ध वंग

(७) अगर परम शुद्ध धातु बनानी हो, तो विद्युत् विच्छेदन द्वारा इसका शोधन किया जा सकता है। ऐनोड (धन द्वार) अशुद्ध वंग धातु का होता है, जिसका शोधन किया जा सकता है। और कैथोड (ऋण द्वार) शुद्ध वंग का होता है। विद्युत् विच्छेद्य द्रव्य वंग सलफेट मिश्रित हाइड्रोफ्लो-सिलिसिक ऐसिड का होता है जिसे सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा आम्ल कर लेते हैं।

वंग के गुण—वंग या टिन तीन रूपों में पाया जाता है—(१) धूसर (grey) वंग, जो १८° से नीचे स्थायी है। (२) श्वेत (white) वंग या चतुष्कोणीय वंग जो १८° से १६१° के बीच में स्थायी है। (३) राम्भिक (समचतुर्भुजीय, rhombic) वंग जो १६१° से २३२° के बीच में स्थायी है।

धूसर और श्वेत वंग का संक्रमण-तापक्रम (transition) १८° है—

$$\text{धूसर वंग} \underset{}{\overset{१८^\circ}{\rightleftharpoons}} \text{श्वेत वंग चतुष्कोणीय} \overset{१७०^\circ}{\rightleftharpoons} \text{राम्भिक}$$

घनत्व ५.८ ७.२८६ .६.५६

इस प्रतिक्रिया के आधार पर जाड़े की ऋतु में, विशेषतया विलायत के जाड़े में श्वेत वंग सब का सब धूसर वंग में परिणत हो जाना चाहिये।

पर ऐसा नहीं होता। केवल उन्हीं देशों में (जैसे रूस) ऐसा होता है जहाँ बहुत कड़ाके का जाड़ा पड़ता है। इस अपवादता का नाम **अतिशीतलीभवन** (supercooling) है जैसा कि रवे बनने में या द्रव-ठोस अवस्थाओं के परिवर्त्तन में बहुधा देखा जाता है (पानी–५°) तक भी ठंढा हो जावे पर बरफ न बने, ऐसी अवस्था)। पर १८° के नीचे स्थित ठंढे श्वेत वंग में थोड़ा सा धूसर वंग का "बीज बो दिया" (वपन) जाय तो श्वेत वंग धूसर जाति में परिणत हो जाता है (यह अति शीतलीभूत द्रव में रवा बो देने के समान है)।

श्वेत वंग चाँदी के समान सफेद होता है। यह काफी कठोर है और अन्तःरचना में मणिभ है। यदि वंग के छड़ को झुकाया जाय तो इसमें से अजब चीख की ध्वनि निकलती है जिसे **"वंग-रोदन"** (cry of tin) कहते हैं। यह रवों के परस्पर संघर्ष से पैदा होती है।

वंग २३२° पर पिघलता है। इतने कम तापक्रम पर अन्य परिचित धातुयें नहीं पिघलतीं। इसलिये वंग धातु के योग से जल्दी गलने वाली मिश्र धातुयें बनायी जाती हैं। वंग धातु बड़ी घनवर्धनीय है और १००° के निकट तन्य है। इसके पत्र चाँदी के वर्क के समान होते हैं और चीजों के लपेटने में (जैसे सिगरेट के डिब्बों में) काम आते हैं। इसके ट्यूब "टूथ पेस्ट"—दाँत साफ करने का मलहम—के रखने में या अन्य मलहम सी दवाइयों के रखने में काम आते हैं।

वंग धातु साधारण तापक्रम पर उपचित नहीं होती, इसीलिए लोहे पर इसका अस्तर किया जाता है। मकानों की छतों पर जिस टीन का व्यवहार होता है वह वस्तुतः लोहे की चादर है, जिस पर वंग या टिन का पानी फिरा हुआ है।

पिघले हुये वंग की सतह पर वंग ऑक्साइड का थोड़ा सा मैल जमा हो जाता है—

$$Sn + O_2 = SnO_2$$

वंग को क्लोरीन गैस शीघ्र खा जाती है, और द्रव स्टैनिक क्लोराइड बनता है—

$$Sn + 2Cl_2 = Sn\ Cl_4$$

यह गन्धक के योग से स्टैनिक सलफाइड, SnS_2, देता है। वंग पर पानी या भाप का असर नहीं होता, पर खनिजाम्लों का शीघ्र प्रभाव पड़ता है। स्टैनस लवण बनते हैं।

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह स्टैनिक ऑक्साइड देता है। यह ऑक्साइड बाद को ऐसिड के योग से स्टैनिक सलफेट देता है—

$$\left.\begin{array}{l} Sn + 2H_2SO_4 = SnO_2 + 2H_2 + 2SO_2 \\ SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O \end{array}\right\}$$

वंग और नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया दुरूह है। हलके नाइट्रिक ऐसिड के साथ स्टैनस नाइट्रेट बनता है। पर तीव्र और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से बीटा-स्टैनिक ऐसिड, $H_2Sn_5O_{11}.4H_2O$ या $(SnO_2.H_2O)_5$ बनता है। प्रतिक्रिया में जो गैसें निकलती हैं, उनमें नाइट्रस ऑक्साइड मुख्य है। थोड़ा सा अमोनिया और नाइट्रोजन भी निकलते हैं। हलके नाइट्रिक ऐसिड से कुछ नाइट्रिक ऑक्साइड, NO, भी बनता है। मुख्य प्रतिक्रिया इस प्रकार की मानी जा सकती है—

$$2Sn + 2HNO_3 + \text{जल} = 2SnO_2 . \text{जल} + N_2O + H_2O$$

हलके कार्बनिक अम्लों का वंग पर बहुधा प्रभाव नहीं पड़ता। इसीलिए मुरब्बों, या अचारों को, घी या तेल को टीन के बर्तनों में रक्खा जाता है।

क्षारों का वंग पर शीघ्र प्रभाव पड़ता है। यदि कास्टिक सोडा के साथ इसे गरम किया जाय तो सोडियम स्टैनाइट बनता है—

$$Sn + 2NaOH = Na_2SnO_2 + H_2$$

मिश्रधातु—वंग की मिश्रधातुयें प्रसिद्ध हैं, जैसे **काँसा** (जिसमें ९ भाग ताँबा और १ भाग वंग होता है), **सोल्डर** (१ भाग सीसा, २ भाग वंग), **प्यूटर** (४ भाग वंग और १ भाग सीसा); **ब्रिटेनिया** धातु (वंग, ताँबा और एंटीमनी) इत्यादि। वंग ताँबे के साथ Cu_3Sn और Cu_4Sn रूप के निश्चित यौगिक भी बनाता है। पिघले हुये वंग में फॉसफोरस मिलाने से **फॉसफर-टिन** नामक श्वेत धातु सी आभायुक्त मणिभीय पदार्थ मिलता है। इसका द्रवणांक ३७०° है। एक यौगिक SnP भी ज्ञात है। गले हुये ताँबे में फॉसफर-टिन मिलाने पर **फॉसफर-ब्रॉञ्ज** (काँसा) बनता है।

परमाणुभार—ड्यूलोन और पेटी के नियम के आधार पर और वाष्पशील यौगिकों के वाष्पघनत्व के आधार पर वंग का परमाणुभार १२० के

निकट ठहरता है। इसका रासायनिक तुल्यांक स्टैनस यौगिकों में ५६ और स्टैनिक यौगिकों में ३० है, अतः इसकी संयोज्यता २ और ४ है।

स्टैनिक क्लोराइड, $SnCl_4$, को वंग धातु में विद्युत् विच्छेदन द्वारा परिणत करके शुद्ध परमाणुभार ११८·७० निकाला गया है। वंग के ११ से अधिक समस्थानिक ज्ञात हैं जिनके परमाणुभार ११२ से १२४ के बीच में हैं।

स्टैनिक हाइड्राइड, SnH_4—यह बड़ा अस्थायी है। यह वंग और मेगनीशियम की मिश्रधातु पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रभाव से बनता है।

$$MgSn + 4HCl = SnH_4 + MgCl_2 + Cl_2$$

स्टैनस सलफेट के विद्युत् विच्छेदन से भी यह बनता है, द्रव वायु द्वारा द्रवीभूत करके आंशिक विधियों द्वारा यह पृथक् किया गया है। साधारण हवा के तापक्रम पर यह विभाजित होकर वंग धातु और हाइड्रोजन देता है।

स्टैनस ऑक्साइड, SnO—यह स्टैनस ऑक्ज़लेट को गरम करके बनाया जाता है—

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \Big> Sn = SnO + CO_2 + CO$$

स्टैनस क्लोराइड के विलयन में थोड़ा सा क्षार डालने पर स्टैनस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है। इसे वायु की अनुपस्थिति में सावधानी से गरम किया जाय तो स्टैनस ऑक्साइड मिलेगा—

$$SnCl_2 + 2NaOH = Sn(OH)_2 + 2NaCl$$

$$Sn(OH)_2 = SnO + H_2O$$

इसका रंग भूरा, धूसर या काला होता है। यह हवा में चमक के साथ जलता है, और जलने पर स्टैनिक ऑक्साइड बनता है—

$$2SnO + O_2 = SnO_2$$

यह ऑक्साइड क्षारों के विलयनों में घुल जाता है और घुल कर स्टैनाइट देता है—

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Sn(ONa)_2 + 2H_2O$$
$$= Na_2SnO_2 + 2H_2O$$

स्टैनिक ऑक्साइड, SnO_2—यह प्रकृति में कैसिटेराइट अयस्क के रूप में पाया जाता है। नाइट्रिक ऐसिड और वंग के योग से जो मेटास्टैनिक ऐसिड मिलता है उसे गरम करने पर यह मिलता है—

$$H_2Sn_5O_{11} + 4H_2O = 5SnO_2 + 5H_2O$$

यह श्वेत चूर्ण है जो ऐसिडों में नहीं घुलता, केवल गरम सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड में घुलता है। क्षारों के साथ गलाने पर स्टैनेट देता है—

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$$

यदि गन्धक और सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाया जाय तो **थायोस्टैनेट, Na_2SnS_3,** देता है—

$$2SnO_2 + 9S + 2Na_2CO_3 = 2Na_2SnS_3 + 2CO_2 + 3SO_2$$

यह पॉलिश करने के काम आता है। इससे बर्तनों पर सफेद लुक (glaze) भी फेरते हैं।

स्टैनिक ऐसिड—कई प्रकार के स्टैनिक ऐसिड ज्ञात हैं, जिनकी रचना अनिश्चित है। सन् १८१७ में बर्ज़ीलियस ने दो समावयवी स्टैनिक ऐसिडों का पता लगाया था। इन ऐसिडों को स्टैनिक ऑक्साइड, SnO_2, का हाइड्रेट मानना चाहिये। इनकी रचना $SnO_2.H_2O$ से लेकर $SnO_2.2H_2O$ (या H_4SnO_4) अथवा इनके ही बहुलावयवी, $(SnO_2.2H_2O)x$, होती है।

स्टैनिक ऐसिड बहुधा दो रूपों के माने जाते हैं, ऐलफा (ऐ०) और बीटा (बी०)। ऐलफा स्टैनिक ऐसिड और बीटा स्टैनिक ऐसिड में अन्तर अम्लादिकों के साथ प्रतिक्रियाशीलता का है। पर हो सकता है कि यह अन्तर केवल कणों की आकार या आकृति का ही हो।

ऐ०-स्टैनिक ऐसिड—स्टैनिक क्लोराइड का पानी में हलका विलयन उदविच्छेदित हो जाता है, और जो श्लैष स्टैनिक ऐसिड बनता है—

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl$$
$$= H_4SnO_4 + 4HCl$$

वह कास्टिक सोडा के विलयन में विलेय है। सोडियम स्टैनेट जो बनता है वह भी काफी उदविच्छेदित होता है, इसलिये इसका विलयन क्षारीय प्रतिक्रिया देता है—

$$H_4SnO_4 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

इस स्टैनेट विलयन को उड़ा कर **सोडियम स्टैनेट** के मणिभ, $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$, मिलते हैं।

यदि इस सोडियम स्टैनेट के विलयन में अम्ल मिलाये जायं तो श्लिष (लुआबदार) **स्टैनिक ऐसिड** का अवक्षेप आता है जो यदि १००° पर सुखावें तो H_2SnO_3 रचना देता है। यह हलके अम्लों और क्षारों में विलेय है। इसका हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलयन वही है, अर्थात् H_4SnO_4, जो स्टैनिक क्लोराइड के विलयन में था—

$$Na_2SnO_3 + 2HCl = H_2SnO_3 + 2NaCl$$

$$H_2SnO_3 + H_2O = H_4SnO_4$$

ऐ०-स्टैनिक ऐसिड अमोनिया और स्टैनिक क्लोराइड के योग से भी बनता है—

$$SnCl_4 + 4NH_4OH = Sn(OH)_4 + 4NH_4Cl$$

$$= H_4SnO_4 + 4NH_4Cl$$

$$= H_2SnO_3 + H_2O + 4NH_4Cl$$

यह ध्यान रखना चाहिए कि ऐ०-स्टैनिक ऐसिड वह है, जो स्टैनेट और ऐसिड के योग से, अथवा स्टैनिक क्लोराइड के उदविच्छेदन से अथवा स्टैनिक क्लोराइड के योग से बना हो, और इसकी रचना चाहें H_4SnO_4 हो, चाहे H_2SnO_3, और जो हलके अम्लों और क्षारों में विलेय हों।

बी०-स्टैनिक ऐसिड—यह वंग पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनता है। संभव है कि प्रतिक्रिया में पहले स्टैनस नाइट्रेट, $Sn(NO_3)_2$, बनता हो जो बाद को उपचित होकर स्टैनिक नाइट्रेट, $Sn(NO_3)_4$, बन जाता हो। इसके फिर उदविच्छेदन से बी०-स्टैनिक ऐसिड बन जाता है—

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$Sn(NO_3)_2 + 2HNO_3 + O = Sn(NO_3)_4 + H_2O$$

$$5Sn(NO_3)_4 + 15H_2O = H_2Sn_5O_{11} \cdot 4H_2O + 20HNO_3$$

इस प्रकार संभवतः बी० स्टैनिक ऐसिड $H_2Sn_5O_{11} \cdot 4H_2O$ या $[SnO_2 \cdot H_2O]_5$ हो, पर यह कल्पना पुरानी है। केवल हाइड्रेट सिद्धान्त के आधार पर ही ऐ० और बी० ऐसिडों का अन्तर नहीं समझा जा सकता। बी० ऐसिड हलके अम्लों में नहीं घुलता। यह ऐलफा और बीटा में अन्तर है। बी०

ऐसिड सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ हलका गरम करने पर श्लिष अर्थात् लुआबदार ठोस हाइड्रोक्लोराइड—$Sn_5O_9.Cl_24H_2O$, देता है। यदि इसमें से हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड पसा दिया जाय, और फिर पानी छोड़ा जाय तो यह हाइड्रोक्लोराइड घुल जाता है। इस विलयन को यदि उबाला जाय या इसमें सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ा जाय तो बी०—ऐसिड फिर अवक्षिप्त हो जाता है।

$$H_2Sn_5O_{11} \equiv Sn_5O_9 (OH)_2$$

$$Sn_5O_9 (OH)_2 + 2HCl = Sn_5O_9Cl_2 + 2H_2O$$

बी० ऐसिड के विलयन में यदि क्षारों के ठंढे विलयन छोड़े जायं तो मेटास्टैनेट $Na_2Sn_5O_{11}.4H_2O$ के समान बनते हैं। यह सोडियम मेटा-स्टैनेट अविलेय मणिभीय चूर्ण है।

यदि बी० ऐसिड को क्षार के साथ गलाया जाय तो ऐ० स्टैनेट बनता है जो ऐसिडों के योग से ऐ० ऐसिड का अवक्षेप देगा।

पैरास्टैनिक ऐसिड—यदि बी० स्टैनिक ऐसिड को पानी के साथ १००° पर उबाला जाय तो यह धीरे धीरे पैरास्टैनिक ऐसिड बन जाता है जो $H_2 Sn_5O_{11}.2H_2O$ है (न कि बी० ऐसिड के समान $4H_2 O$ वाला)।

पर-स्टैनिक ऐसिड—स्टैनिक हाइड्रोक्साइड, $Sn (HO)_4$, को हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ ७०° पर पीसने से यह मिलता है। सुखाने पर यह $H.SnO_4.2H_2O$ रचना देता है। १००° पर सुखाने से $H_2Sn_2O_7$. $3H_2O$ मिलता है। स्टैनेट और हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से इसी प्रकार परस्टैनेट, $KSnO_4.2H_2O$ बनते हैं।

स्टैनस लवण

स्टैनस क्लोराइड, $SnCl_2.2H_2 O$—यह वंग और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से सरलतापूर्वक बनता है—

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

विलयन को उड़ा देने पर पारदर्शक एकानताक्ष मणिभ मिलते हैं, जो $SnCl_2.2H_2O$ के हैं। ये मणिभ ४०° पर पिघलते हैं। और गरम करने पर ऐसिड दे डालते हैं—

$$SnCl_2 + 2H_2O = Sn (OH)_2 + 2HCl \uparrow$$

यदि तप्त वंग धातु पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की वाष्पें प्रवाहित की जायं तो निर्जल स्टैनस क्लोराइड बनता है—

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

यह एलकोहल और ईथर में विलेय है और २४०° पर पिघलता है और ६०६° के निकट उबलता है। इसकी वाष्प का अणु गुणित (associated) है—$2SnCl_2 \rightleftharpoons Sn_2Cl_4$.

पानी के विलयन में स्टैनस क्लोराइड उदविच्छेदित होकर भास्मिक क्लोराइड देता है—

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl + HCl$$

इसलिये इसका विलयन हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में बनाया जाता है। इसके विलयनों में थोड़ा वंग धातु और भी पड़ा रहना चाहिये, नहीं तो यह कुछ उपचित भी हो जाता है। स्टैनस ऑक्सिक्लोराइड का अवक्षेप आता है और स्टैनिक क्लोराइड विलयन में रहता है—

$$6SnCl_2 + 2H_2O + O_2 = 2SnCl_4 + 4Sn(OH)Cl \downarrow$$

स्टैनस क्लोराइड सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से हाइड्रोक्लोरो-स्टैनस ऐसिड, $HSnCl_3 . 3H_2O$, देता है जो मणिभीय पदार्थ है—

$$SnCl_2 + HCl = HSnCl_3$$

इसके विलयन में H_2SnCl_4 होता है—

$$HSnCl_3 + HCl = H_2SnCl_4$$

इस ऐसिड के स्थायी मणिभीय लवण जैसे $(NH_4)_2 SnCl_4$ भी बनते हैं।

यदि स्टैनस क्लोराइड के विलयन में जस्ते का एक टुकड़ा लटका दिया जाय तो वंग धातु का मणिभीय पौधा सा बन जाता है जिसे **वंग वृक्ष** कहते हैं।

स्टैनस क्लोराइड के विलयन में जस्ता-रज (zinc dust) छितराने से वंग के बड़े बड़े मणिभ मिलते हैं।

स्टैनस क्लोराइड प्रबल अपचायक रस है, जिसका प्रयोगशाला में और औद्योगिक व्यवसाय में बहुत उपयोग होता है। कुछ अपचयन प्रतिक्रियायें नीचे दी जाती हैं—

(१) मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयन में स्टैनस क्लोराइड का विलयन डालने पर पहले केलोमल (Hg_2Cl_2) का श्वेत अवक्षेप मिलता है, जो पारे के कारण आगे काला पड़ जाता है—

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg$$

(२) फेरिक क्लोराइड का विलयन फेरस बन जाता है—

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = FeCl_2 + SnCl_4$$
$$2Fe^{+++} + Sn^{++} = 2Fe^{++} + Sn^{++++}$$

(३) क्यूप्रिक लवण अपचित होकर क्यूप्रस बन जाते हैं—

$$4Cu^{++} + Sn^{++} = 4Cu^{+} + Sn^{++++}$$
$$4CuCl_2 + SnCl_2 = 4CuCl + SnCl_4$$

(४) आयोडीन से यह उपचित होता है—

$$SnCl_2 + 2HCl + I_2 = SnCl_4 + 2HI$$

इस प्रकार यह अनुमापित किया जा सकता है।

(५) नाइट्रिक ऐसिड अपचित होकर हाइड्रौक्सिलेमिन बन जाता है—

$$\left.\begin{array}{l} SnCl_2 + 2HCl = SnCl_4 + 2H \\ HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O \end{array}\right\}$$

(६) नाइट्रोबैंजीन से ऐनिलिन बनता है, एवं और भी कुछ यौगिक बनते हैं—

$$C_6H_5NO_2 + 6HCl + 3SnCl_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O + 3SnCl_4$$

स्टैनस ब्रोमाइड, $SnBr_2$—यह स्टैनस क्लोराइड के समान ही वंग (अधिक) और ब्रोमीन (कम) के योग से या वंग और हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड से बनता है। यह पीला पदार्थ है।

$$Sn + 2HBr = SnBr_2 + H_2$$

अथवा

$$Sn(OH)_2 + 2HBr = SnBr_2 + 2H_2O$$

स्टैनस आयोडाइड, SnI_2—यह भी लाल मणिभीय पदार्थ है, पानी में कम घुलता है, पर हाइड्रोआयोडिक ऐसिड या आयोडाइडों में घुल जाता है—

$$Sn(OH)_2 + 2HI = SnI_2 + 2H_2O$$
$$SnI_2 + HI = HSnI_3$$
$$SnI_2 + KI = KSnI_3$$

स्टैनस सलफेट, $SnSO_4$—स्टैनस हाइड्रौक्साइड को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर बनता है—

$$Sn(OH)_2 + H_2SO_4 = SnSO_4 + 2H_2O$$

स्टैनस नाइट्रेट, $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$.—वंग धातु को हलके नाइट्रिक ऐसिड (१ भाग ऐसिड, २ भाग पानी) में घोलने से बनता है—

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

स्टैनस सलफाइड, SnS—यदि स्टैनस क्लोराइड के आम्ल विलयन में हाइड्राजन सलफाइड गैस प्रवाहित करें तो भूरा अवक्षेप मिलता है।

$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2HCl$$

वंग और गन्धक को साथ गलाने पर भी धूसर रंग का स्टैनस सलफाइड मिलता है। यह अवक्षेप गरम सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है—

$$SnS + 2HCl = SnCl_2 + H_2S \uparrow$$

पर यह साधारण अमोनियम सलफाइड या किसी और क्षार सलफाइड में नहीं घुलता। पर पीले अमोनियम सलफाइड में जिसमें कुछ अधिक गन्धक होता है, यह घुल जाता है। पहले स्टैनस सलफाइड बनता है, और फिर अमोनियम सलफाइड के योग से अमोनियम थायोस्टैनेट बनता है जो विलेय है—

$$SnS + S = SnS_2$$
$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$
या $SnS + (NH_4)_2Sn = (NH_4)_2SnS_3 +$ गन्धक

इस विलयन में यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डाला जाय तो स्टैनिक सलफाइड का अवक्षेप आयगा—

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + SnS_2 + H_2S$$

वंग, गन्धक और सोडियम सलफाइड, तीनों को साथ उबालने पर सोडियम थायोस्टैनेट, $Na_2SnS_3 \cdot 2H_2O$, बनता है।

स्टैनिक लवण

स्टैनिक क्लोराइड, $SnCl_4$—सन् १६०५ में इसे पहली बार डच रसायनज्ञ लिबेवियस (Libavius) ने बनाया था और इसे **"लिबेवियस का धूमवान द्रव"** कहते थे। यह भभके में मरक्यूरिक क्लोराइड और वंग धातु को स्रवित करके बनाया गया था—

$$2HgCl_2+Sn = SnCl_2+2Hg$$

यह वंग धातु पर क्लोरीन के प्रभाव से बनाया जाता है। वंग को भभके में रख कर गरम करते हैं, और फिर इस पर क्लोरीन प्रवाहित करते हैं—

$$Sn+2Cl_2 = SnCl_4$$

यह द्रव पदार्थ है जो वाष्प भी है। भभके की वाष्पों को ठंढा करके द्रवीभूत किया जाता है। इस नीरंग द्रव में तीक्ष्ण कटु गन्ध होती है। नम वायु में इसकी वाष्पें घना धूम देती हैं। इसका क्वथनांक ११४° है।

यह जल के योग से अनेक हाइड्रेट देता है जैसे $SnCl_4 . 3H_2O$, $SnCl_4 . 5H_2O$ और $SnCl_4 . 8H_2O$.

जल से इसका उदविच्छेदन भी होता है, और तब ऑक्सिक्लोराइड बनते हैं—

$$SnCl_4+H_2O = SnCl_3 (OH)+HCl$$

अन्त में स्टैनिक ऐसिड बनता है—

$$SnCl_3OH+3H_2O \rightleftharpoons Sn (OH)_4+3HCl$$

इस प्रकार यह ऐल्यूमीनियम, आर्सेनिक, एंटीमनी के सह-संयोज्य क्लोराइडों से अधिक मिलता जुलता है।

$SnCl_4.5H_2O$ को २८° पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के संपर्क में लाया जाय और ०° पर मणिभ जमाये जायं तो **हाइड्रोक्लोरो-स्टैनिक ऐसिड** $H_2SnCl_6 . 6H_2O$ मिलेगा जिसका द्रवणांक २०° है—

$$SnCl_4+2HCl \rightarrow H_2SnCl_6$$

इसी प्रकार अमोनियम क्लोराइड और स्टैनिक क्लोराइड के योग से इस ऐसिड का लवण, अमोनियम क्लोरोस्टैनेट, $(NH_4)_2 SnCl_6$ मिलेगा—

$$2NH_4Cl + SnCl_4 = (NH_4)_2 SnCl_6$$

स्टैनिक क्लोराइड कई द्विगुण यौगिक भी बनाता है जैसे—
$SnCl_4 . 4NH_3$; $SnCl_4 . 2SCl_4$; $SnCl_4 . PCl_5$ इत्यादि।

स्टैनिक हैलाइड—वंग और आयोडीन के योग से स्टैनिक आयोडाइड बनता है—

$$Sn + 2I_2 = SnI_2$$

जिसका द्रवणांक १४३·५° और क्वथनांक १४०° है। यह लाल, स्थायी और अष्टफलकीय मणिभों का है।

स्टैनिक ब्रोमाइड, $SnBr_4$, भी वंग और ब्रोमीन के योग से बनता है। इसका द्रवणांक ३०°, क्थनांक २०१° और घनत्व ३·३५ है। यह सफेद धूमवान मणिभीय पदार्थ है।

स्टैनिक फ्लोराइड, SnF_4, स्टैनिक क्लोराइड और निर्जल हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$SnCl_4 + 2H_2F_2 = SnF_4 + 4HCl$$

यह बिना पिघले ही उड़ने लगता है, वैसे इसका क्थनांक ७०५° है। इसके सफेद जलग्राही मणिभ होते हैं। पौटैसियम क्लोराइड के साथ यह संकीर्ण यौगिक बनाता है—

$$K_2F_2 + SnF_4 = K_2SnF_6$$

स्टैनिक सलफेट, $Sn(SO_4)_2$—यह वंग और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड को गरम करके अथवा स्टैनिक हाइड्रौक्साइड को सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर बनाया जाता है—

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 4H_2O + 2SO_2$$

$$Sn(OH)_4 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 4H_2O$$

यह पानी के साथ उद्‌विच्छेदित होकर भास्मिक लवण देता है।

स्टैनिक सलफाइड, SnS_2—यह स्टैनस सलफाइड और गन्धक के योग से अथवा अमोनियम थायोस्टैनेट और ऐसिड के योग से बनता है जैसा कि पहले कहा जा चुका है। स्टैनिक लवणों के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके भी इसका गन्दा पीला अवक्षेप लाया जाता है—

$$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4HCl$$

यह मामूली अमोनियम सलफाइड में भी विलेय है और थायोस्टैनेट बनता है—

$$(NH_4)_2 S + SnS_2 = (NH_4)_2 SnS_3$$

इसी प्रकार सोडियम सलफाइड के साथ—

$$Na_2S + SnS_2 = Na_2SnS_3$$

स्टैनिक सलफाइड का पीला अवक्षेप सूखने पर काला पड़ जाता है। काला पदार्थ संभवतः स्टैनिक ऑक्साइड और स्टैनिक सलफाइड का मिश्रण है।

मणिभीय स्टैनिक सलफाइड सुनहरे रंग का होता है। इसे "मोज़ेक गोल्ड" (Mosaic gold) कहते हैं। यह वंग चूर्ण, गन्धक और अमोनियम क्लोराइड को साथ साथ गरम करने पर बनता है—

$$Sn + 4NH_4Cl = (NH_4)_2 SnCl_4 + H_2 + 2NH_3$$

$$2(NH_4)_2 SnCl_4 + 2S = SnS_2 + (NH_4)_2 SnCl_4 + 2NH_4Cl$$

यह मोज़ेक गोल्ड अम्लों में अविलेय है, पर अम्लराज में घुलता है। साधारण स्टैनिक सलफाइड तो सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय है—

$$SnS_2 + 4HCl = SnCl_4 + 2H_2S$$

सीसा, सीस, लेड या प्लम्बम, Pb

[Lead or Plumbum]

सीसा हमारे देश की एक परिचित धातु है। प्राचीन मिश्र और रोम देशवासी भी सीसा का व्यवहार करते थे, उन्होंने ६" व्यास तक के मोटे पाइप सीसे के बनाये। भारतवर्ष का लगभग सभी सीसा बर्मा के अयस्क से प्राप्त होता है। उत्तरी शान राज्यों में बौडविन पर सीसा के अयस्क के दो प्रसिद्ध भंडार हैं। एक तो चाइना-मैन (Chinaman) कहलाता है और दूसरा शान-लोड (Shan load)। चाइनामैन तो ५० फुट चौड़ा और १००० फुट लम्बा लेड सलफाइड का ठोस भंडार है। इस गेलीना (Pbs) में जस्ते और चाँदी के सलफाइड भी मिले हुये हैं। यह भंडार संसार के सब भंडारों से बड़ा है। शान लोड भी इसी की उत्तरी शाख है, और इनमें ताँबा भी है। बर्मा कारपोरेशन ने १९३२ में पौने चार लाख टन अयस्क में से ७१००० टन के लगभग सीसा धातु तैयार की। सवाई माधोपुर (जयपुर राज्य) और चित्राल में भी सीसे की कुछ खानें हैं।

अयस्क—गेलीना (galena), PbS; **एंगलेसाइट** (anglesite), $PbSO_4$; **लेनरकाइट** (lanarkite), $PbO \cdot PbSO_4$; **सेरुसाइट** (cerussite), PbCO ।

धातुकर्म—सीसे के अयस्कों से धातु बनाने की प्रतिक्रिया के दो अंग हैं—(१) अयस्क का जारण और (२) जारित अयस्क को अपचित करके सीसा धातु प्राप्त करना । अपचयन कोयले से या लोहे से किया जाता है । अधिकतर खानों में गेलीना या लेड सलफाइड, PbS, का ही उपयोग करते हैं । नीचे लिखी तीन विधियों में से किसी एक का सुविधानुसार उपयोग किया जाता सकता है ।

वायु द्वारा उपचयन—पहले तो गेलीना को कूट-पीस कर चाला जाता है, और फिर इसे फेन-उत्प्लावन विधि द्वारा सान्द्र करते हैं । फिर इसका क्षेपक भट्टी में सावधानी से जारण करते हैं । इस प्रतिक्रिया में कुछ गेलीना तो सलफेट बन जाता है, और कुछ ऑक्साइड—

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$
$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

ऐसा होने पर वायु का प्रवाह अब कम कर देते हैं । कुछ गेलीना इसमें और मिला कर तापक्रम बढ़ाते हैं । ऐसा करने पर लेड ऑक्साइड या लेड सलफेट और गेलीना में प्रतिक्रिया आरम्भ होती है—

चित्र ८७—क्षेपक भट्टी

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$$
$$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$$

इस प्रकार वायु द्वारा उपचयन करने की विधि में जारण (roasting) और द्रावण (smelting), एक ही क्षेपक भट्टी में होता है। यह ठीक है कि दोनों प्रतिक्रियायें दो भिन्न तापक्रमों पर की जाती हैं। नीचे के तापक्रम पर जारण और ऊपर के तापक्रम पर द्रावण।

सीसा गलकर भट्टी के पेंदे के पास आ जाता है, वहाँ से इसे निकाल लेते हैं।

(२) **कार्बन द्वारा अपचयन**—यह परम सामान्य विधि है, और उन अयस्कों में भी काम आ सकती है, जिनमें सीसा बहुत कम हो। गेलीना ही नहीं, सेरुसाइट या ऐंगलेसाइट अयस्क के लिए भी उचित है।

इस विधि में पहले तो सान्द्र अयस्क का पूर्णरूप से जारण करते हैं। ऐसा करने पर चाहे भी कोई अयस्क हो, लेड ऑक्साइड बन जाता है।

$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$
$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$
$$PbSO_4 + CaO = PbO + CaSO_4$$

यह प्रतिक्रिया क्षेपक भट्टी में करते हैं। जारण ठीक प्रकार से हो, इस उद्देश्य से इसमें कभी-कभी बरी का चूना, जिप्सम आदि भी मिला देते हैं। चूने से लाभ यह भी है कि यह लेड सलफेट नहीं बनने देता क्योंकि लेड ऑक्साइड की अपेक्षा कैलसियम ऑक्साइड अधिक क्षारीय है।

जारित अयस्क में अब एन्थ्रेसाइट या कार्बनयुक्त कोई अन्य द्रव्य मिलाया जाता है। थोड़ा सा बरी का चूना मिलाते हैं। फिर इस मिश्रण को **वात-भट्टी** (blast furnace) में गलाते हैं। कार्बन के योग से लेड ऑक्साइड सीसे में परिणत हो जाता है—

$$PbO + C = Pb + CO$$

चूने का लाभ जारित अयस्क में जो सिलिका हो उसके साथ गल्य (slag) बना देने का है—

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

अगर सिलिकेट भी बन गया हो, तो यह भी चूने से कैलसियम सिलिकेट में परिणत हो जाता है—

$$PbSiO_3 + CaO = PbO + CaSiO_3$$

कैलसियम सिलिकेट जल्दी गल जाता है, और इस गले पदार्थ को भट्ठी के पेंदे के निकट के द्वार से अलग निकाल देते हैं। जो लेड ऑक्साइड बचता है, वह कार्बन से अपचित होकर सीसा देता है।

(३) लोहे द्वारा अपचयन—इस विधि का उपयोग तब करते हैं जब अयस्क में ताँबा, आर्सेनिक या एंटीमनी की अशुद्धियाँ हों। पहले तो अयस्क का ऊपर कही हुई विधि से क्षेपक भट्ठी में पूर्णतया जारण करते हैं। फिर इस प्रकार प्राप्त लेड ऑक्साइड में लोहा (इसका पुराना कूड़ा कबाड़) मिला कर मिश्रण को तपाते हैं। ऐसा करने पर सीसा धातु प्राप्त होती है—

$$3PbO + 2Fe = Fe_2O_3 + 3Pb$$

सीसे का शोधन—उपर्युक्त तीनों विधियों द्वारा प्राप्त सीसे में बहुधा निम्न अशुद्धियाँ होती हैं—बिसमथ, वंग, ताँबा, और चाँदी। इनमें पहली तीन तो **मार्दव विधि** (softening) द्वारा अलग की जाती हैं, और चाँदी **'विरजतीकरण'** (desilverisation) विधि द्वारा अलग करते हैं।

मार्दव विधि—अशुद्ध धातु इस क्रिया के अनन्तर मृदु पड़ जाती है, अतः इसे मार्दव विधि कहते हैं। अशुद्ध धातु को छिछली क्षेपक भट्ठी में गलाते हैं, और फिर इसमें वायु प्रवाहित करते हैं।

ऐसा करने से बिसमथ, वंग, और ताँबे का उपचयन होकर ऑक्साइड बन जाता है। यह मैल के रूप में ऊपर आ जाता है। इसे काँछ कर निकाल देते हैं।

विरजतीकरण विधि—सीसे में अब जो चाँदी रह गयी उसे पैटिन्सन (Pattinson) या पार्क (Parke) की विधि से अलग करते हैं। इनका विस्तृत उल्लेख चाँदी वाले अध्याय में किया गया है। पैटिन्सन की विधि का सिद्धान्त यह है कि यदि चाँदी २·२५% से कम हो तो चाँदी और सीसे की मिश्र धातु का द्रवणांक शुद्ध सीसे के द्रवणांक से नीचा होता है। अतः गली हुई मिश्र धातु को यदि ठंढा किया जाय, तो जो मणिभ पहले प्रकट होंगे उनमें बाद वाले मणिभ की अपेक्षा कम चाँदी होगी।

पार्क की विधि का आधार यह है कि जस्ता सीसे के साथ उतना मिश्र-धातु नहीं बनाता जितना कि चाँदी के साथ, अतः यदि चाँदी और सीसे के गले हुये मिश्रण में जस्ता मिलाया जाय, तो अधिक चाँदी जस्ते में आ जायगी; और सीसे में कम रह जायगी।

विद्युत् विच्छेदन द्वारा शोधन—ऊपर की विधियों से शोधित जो सीसा मिलता है, उसका यदि और शोधन करना हो लेड फ्लो-सिलिकेट, $PbSiF_6$, का विद्युत् विच्छेदन करना चाहिये। अशुद्ध सीसे का ऐनोड (धन द्वार) लेते हैं, और कैथोड शुद्ध सीसे का होता है। कैथोड पर शुद्ध सीसा इकट्ठा होता है, और अशुद्ध सीसा फ्लोसिलिकेट बनता जाता है। फ्लोसिलिकेट के विलयन में थोड़ा सा जिलेटिन छोड़ देने से सीसे के जमने में सहायता मिलती है।

सीसे के गुण—सीसा नील धूसर वर्ण की धातु हैं। ताज़े कटे भाग पर तो धातु की चमक रहती है, पर थोड़ी देर हवा में रख देने पर इसके पृष्ठ पर ऑक्साइड का पतला स्तर भी जमा हो जाता है। एक बार स्तर जमा हो गया, तो फिर नीचे के शेष सीसे पर हवा का प्रभाव नहीं पड़ता। अंगुलियाँ इस पर रगड़ कर सूँघी जायं, तो इसमें विचित्र गन्ध मालूम पड़ती है। कागज पर यह काली रेखा भी खींचता है। अवक्षेपण विधि से सीसा मणिभीय बनाया जा सकता है। यदि लेड ऐसीटेट के विलयन में जस्ते का छड़ लटकाया जाय तो 'सीस-वृक्ष' बन जाता है जो मणिभीय सीसा है। इसकी प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$Pb(CH_3COO)_2 + Zn = Zn(CH_3COO)_2 + Pb\downarrow$$

सीसा बड़ी नरम धातु है। नाखूनों से खुरची जा सकती है। यदि इसमें एंटीमनी मिला दिया जाय तो कठोर पड़ जाती है।

यों तो सीसे पर ऑक्साइड की हलकी तह हवा में रख छोड़ने पर जम जाती है, पर फिर भी सीसे का पूरा ढोका ऑक्साइड नहीं बन जाता। परन्तु यदि सीसा पिघलाया जाय, तो यह उपचित होने लगता है। धीरे धीरे **लिथार्ज**, PbO, (एकौक्साइड) बनता है—

$$2Pb + O_2 = 2PbO$$

तप्त सीसे पर क्लोरीन के योग से लेड क्लोराइड बनता है—

$$Pb + Cl_2 = PbCl_2$$

और इसी प्रकार तप्त सीसा गन्धक से संयुक्त होकर लेड सलफाइड, **PbS**, देता है।

यदि पानी में हवा घुली हो, तो इस पानी का भी सीसे पर असर होता है। थोड़ा सा लेड या प्लम्बिक हाइड्रौक्साइड बनता है और यदि पानी में

कार्बन द्विऑक्साइड भी हो तो लेड कार्बोनेट भी बनेगा। इसी लिये नल के पानी में थोड़ा सा खतरा रहता है यदि नल सीसे के बने हों, क्योंकि सीसे के लवण धीरे-धीरे विष का काम करते हैं जिसे 'सीस-विष' या लेड पॉयज़निंग कहा जाता है।

सीसा और ऑक्सीजन युक्त पानी में निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$Pb + 2H_2O + O_2 = Pb(OH)_2 + H_2O_2$$

इसमें हाइड्रोजन परौक्साइड बनता है।

सीसे के ऊपर **गरम सान्द्र** हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, गरम हलके नाइट्रिक ऐसिड **और गरम सान्द्र** सलफ्यूरिक ऐसिड का ही प्रभाव पड़ता है, अन्य अम्लों का नहीं। इसीलिये अम्लाभेद्य हौज़ सीसे के ही बनाये जाते हैं। तीनों ऐसिडों की प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$Pb + 2HCl = PbCl_2 + H_2$$
$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$Pb + 2H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड का प्रभाव सीसे पर बहुत कम पड़ता है, क्योंकि लेड नाइट्रेट की (जो कम ही विलेय है) पपड़ी सीसे पर जमा हो जाती है, और आगे के प्रभाव से बचाये रखती है।

पायरोफोरिक या फुलझड़ीदार सीसा—लेड ऐसीटेट और रॉशील लवण, $KNaC_4H_4O_6$, के योग से उत्पन्न लेड टारट्रेट, $PbC_4H_4O_6$, का शुष्क अवक्षेप एक पतली नली में जो एक सिरे पर बन्द और दूसरे पर खिँची हो, लो और तब तक गरम करो जब तक सब धुआँ निकल न जाय। अब खिंचा हुआ सिरा भी बन्द कर दो। नली जब ठंढी पड़ जाय तो रेती से खिंचे सिरे का मुँह काट दो। हिला हिला कर सीसे का महीन चूर्ण नली से बाहर निकालो। जैसे ही यह हवा के संपर्क में आवेगा, यह दीप्त हो उठेगा और लेड ऑक्साइड का पीला धुआँ भी बनेगा।

लेड टारट्रेट को गरम करने पर यह फुलझड़ीदार सीसा निम्न प्रतिक्रिया से बना—

$$PbC_4H_4O_6 + 2O_2 = Pb + 4CO_2 + 2H_2O$$

यह सीसा इतना महीन होता है कि हवा में अपने आप जल उठता है।

सीसे का उपयोग छापेखाने के टाइपों में, छतों की चादरों में, और गोलियों के बनाने में विशेष होता है।

सीसे का परमाणुभार—भिन्न भिन्न स्थानों से प्राप्त सीसे का परमाणु-भार भिन्न भिन्न पाया गया है। रेडियोऐक्टिव तत्त्वों के विच्छेदन की जो तीन श्रेणियाँ हैं उनका भी अन्तिम स्थायी पदार्थ सीसा है। यूरेनियम से प्राप्त सीसे का आनुमानिक परमाणुभार २०६ होना चाहिये और थोरियम वाले का २०८·४। यह बात है भी ऐसी ही क्योंकि यूरेनियम खनिजों से प्राप्त सीसे का परमाणुभार २०६.—२०६.१ मिलता है, थोरियम खनिजों से प्राप्त सीसे का २०७·६ से २०८·४ तक है और अन्य साधारण खनिजों से प्राप्त सीसे का २०७·२ है। सीसे का रासायनिक तुल्यांक १०३·५ है। ड्यूलोन और पेटी के नियम के आधार पर परमाणुभार इसके निकट ठहरता है। लेड चतुः एथिल, $Pb(C_2H_5)_4$, के समान वाष्प शील कार्बनिक यौगिकों के वाष्प-घनत्व के आधार पर परमाणुभार इसी के लगभग है।

साधारण स्रोतों से प्राप्त सीसे का परमाणुभार २०७·२२ माना जाता है और यह मान विश्वसनीय है।

सीसे के तीन समस्थानिक प्रसिद्ध हैं—२०६, २०७ और २०८।

सीस हाइड्राइड (लेड हाइड्राइड)—इसकी स्थिति संदिग्ध है। संभवतः यह वाष्पशील यौगिक वंग हाइड्राइड, SnH_4, से मिलता जुलता हो।

सीस उपौक्साइड (लेड सबौक्साइड), Pb_2O.—यह सीस ऑक्ज़लेट को वायु के अभाव में ३००° के नीचे गरम करने पर बनता है—

$$2Pb\left\langle\begin{array}{l}OCO\\ \quad\ |\\ O-CO\end{array}\right. = Pb_2O + 3CO_2 + CO$$

यह काला चूर्ण है और गरम करने पर, अथवा अम्ल या क्षारों के योग से सीस या सीसे के ऑक्साइड में परिणत हो जाता है।

$$Pb_2O = Pb + PbO$$

सीसा थोड़ा सा लेड एसीटेट के विलयन में भी घुलता है और घुलने पर उपलवण देता है—

$$Pb^{++} + Pb = 2Pb^{+}$$

सीस एकौक्साइड मुर्दासंख, लिथार्ज या मेस्सिकोट, (massicot), PbO—वैसे तो लिथार्ज और मेस्सिकोट एक है पर लिथार्ज इतने ऊँचे तापक्रम पर बनाया जाता है कि यह गल जाय, और मेस्सिकोट साधारण तापक्रम पर।

सीसे को हवा में गरम करने पर जो धूसर मैल बनता है वह एकौक्साइड और सीसे का मिश्रण है। यदि लोहे के बर्तन में इसे गरम करें तो पीला ऑक्साइड, PbO, बनता है। गरम करने पर यह पीला चूर्ण काला पड़ जाता है और तब इसे **मेस्सिकोट** कहते हैं। अब यदि इसे तपा कर गलायें और पीस डालें तो नारंगी रंग का जो चूर्ण मिलता है उसे लिथार्ज कहते हैं। लिथार्ज को ही हमारे देश में मुर्दासंख कहते हैं।

लिथार्ज का उपयोग फ्लिंट काँच बनाने में, लेड लवण बनाने में और पेंट-वार्निशों में होता है। इसकी उपस्थिति में अलसी का तेल शीघ्र उपचित होकर ठोस पदार्थ **लिनोक्सीन** देता है। पानी और जैतून के तेल के उबलने पर यह लेड ओलियेट देता है।

हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर लिथार्ज सीसे में परिणत हो हो जाता है।

$$PbO + H_2 = Pb + H_2O$$

यह क्षारों के योग से **प्लम्बाइट** (plumbite) यौगिक देता है—

$$PbO + 2NaOH = Na_2PbO_2 + H_2O$$

लाल सीसा, रेड लेड, मिनियम (minium) **या त्रिप्लुम्बिक चतुरौक्साइड,** Pb_3O_4.—इसे बनाने के लिये पहले तो सीसे को मेस्सिकोट, PbO, में परिणत करते हैं, और फिर इसे विशेष अंगीठियों में सावधानीपूर्वक नियंत्रित तापक्रम पर ४००° के निकट गरम करते हैं। धीरे धीरे कई घंटों में रेड-लेड बन जाता है—

$$6PbO + O_2 \rightleftharpoons 2Pb_3O_4$$

यह चटक लाल मणिभीय चूर्ण है। गरम करने पर इसका रंग काला पड़ने लगता है, पर ठंडे होने पर लाल रंग फिर लौट आता है। ४७०° के ऊपर गरम करने पर यह विभाजित हो जाता है और सीस एकौक्साइड, PbO, बनता है।

नाइट्रिक ऐसिड के योग से रेड़-लेड लेड परौक्साइड देता है—

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

इस प्रकार रेड लेड को PbO और PbO_2 का मिश्रण समझना चाहिये।

$$Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$$

अथवा इसे लेड प्लम्बेट, $Pb_2.PbO_4$ भी समझा जा सकता है (प्लम्बिक ऐसिड H_4PbO_4 होता है)।

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से यह लेड क्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + 4H_2O + Cl_2$$

रेड लेड का सबसे अधिक उपयोग लाल पेंटों में है। इनमें यह लाल रंग का भी काम देता है, और तेल को उपचित करने में उत्प्रेरक ('शोषक'-drier) का भी। काँच के व्यवसाय में भी काम आता है।

लेड सेसक्वि-ऑक्साइड, Pb_2O_3—कास्टिक पोटाश के विलयन में यदि लेड ऑक्साइड, PbO, घोला जाय, और ठंढे विलयन में सोडियम हाइपोक्लोराइट डालें तो लेड सेसक्विऑक्साइड बनता है।

$$2PbO + NaClO = Pb_2O_3 + NaCl$$

यह रक्त-पीत अमणिभ चूर्ण है। यह अम्लों के योग से लेड लवण और लेड परौक्साइड देता है। इसे भी रेड लेड के समान PbO और PbO_2 का मिश्रण समझना चाहिये—

$$PbO + PbO_2 = Pb_2O_3$$

अथवा इसे लेड मेटाप्लम्बेट, $Pb.PbO_3$, समझा जा सकता है (मेटाप्लम्बिक ऐसिड H_2PbO_3 होता है)।

सीस द्विऑक्साइड या परौक्साइड, PbO_2—इसके बनाने की निम्न विधियाँ हैं—

(१) नाइट्रिक ऐसिड और रेड लेड के योग से—

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 \downarrow + 2H_2O$$

लेड नाइट्रेट पानी में घोल कर अलग किया जा सकता है।

(२) ब्लीचिंग पाउडर—"विरंजक चूर्ण"—के समान क्षारीय अपचायक रस और सीसे के लवण के योग से—जैसे लेड ऐसीटेट से—

$$Pb(CH_3COO)_2 + Ca(OH)_2 = Pb(OH)_2 + Ca(CH_3COO)_2$$
$$Pb(OH)_2 + CaOCl_2 = PbO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

लेड ऐसीटेट को पानी में घोलते हैं, और इसमें विरंजक चूर्ण का आधिक्य डालते हैं। फिर जल ऊष्मक पर गरम करते हैं। भारी भूरा अवक्षेप नीचे बैठ जाता है। ऊपर का विलयन पसा कर अलग कर देते हैं। अवक्षेप को फिर गरम हलके नाइट्रिक ऐसिड से अच्छी तरह खलभलाते हैं। ऐसा करने से विरंजक चूर्ण दूर हो जाता है। अवक्षेप को छान कर और धो कर सुखा लेते हैं।

लेड द्विऑक्साइड गहरा श्याम-रक्त रंग का चूर्ण है। इसमें बहुधा निम्न जाति के ऑक्साइड भी मिले रहते हैं। गरम करने पर यह शीघ्र ऑक्सीजन देता है—

$$2PbO_2 = 2PbO + O_2$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है। इसके साथ गन्धक मिला कर घोटा जाय तो यह तीव्र लपक से जलने लगेगा और लेड सलफ़ाइड बनेगा—

$$PbO_2 + 2S = PbS + SO_2$$

लेड द्विऑक्साइड और गन्धक द्विऑक्साइड का योग होने पर लेड ऑक्साइड गरम होकर लाल हो जाता है। प्रतिक्रिया में लेड सलफेट बनता है—

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$$

यदि मैंगनस लवण (जैसे $MnSO_4$) को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड, लेड द्विऑक्साइड, और थोड़े से हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ उबाला जाय तो परमैंगेनिक ऐसिड का लाल विलयन मिलेगा।

$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5PbSO_4 + 2H_2O$$

इसी प्रकार क्रोमियम लवण कास्टिक पोटाश की विद्यमानता में लेड द्विऑक्साइड के योग से पोटैसियम क्रोमेट देता है—

$$CrCl_3 + 3KOH = Cr(OH)_3 + 3KCl$$
$$2Cr(OH)_3 + 4KOH + 3PbO_2 = 2K_2CrO_4 + 3PbO + 5H_2O$$

लेड द्विऑक्साइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ उबालने पर क्लोरीन गैस देता है—

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

पर ठंढे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर संभवतः लेड चतुःक्लोराइड देता है—

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O$$

क्षारों के योग से लेड द्विऑक्साइड प्लम्बेट देता है जो स्टैनेटों के समान होते हैं।

$$PbO_2 + 4NaOH = Pb(ONa)_4 + 2H_2O$$
$$= Na_4PbO_4 + 2H_2O$$
$$= Na_2PbO_3 + 2NaOH + H_2O$$

ऐक्युमुलेटर या संचायक सेल (Accumulators)—बिजली के ऐक्युमुलेटर या संचायक सेलों में लेड द्विऑक्साइड, PbO_2, का अच्छा उपयोग किया जाता है। इन संचायक सेलों में सीस के दो छेददार प्लेट होते हैं। इन छेदों में लेड द्विऑक्साइड भरा होता है। ये प्लेट जब सलफ्यूरिक ऐसिड के हलके विलयन के संपर्क में आते हैं, तब प्रतिक्रिया द्वारा लेड सलफेट बनता है। पर यदि विलयन के संपर्क में आने पर बिजली की धारा भी प्रवाहित की जाय, तो लेड सलफेट नहीं बनता, क्योंकि जितना भी बनेगा उसका फिर विद्युत् विच्छेदन हो जाता है—

$$PbO_2 \leftarrow - SO_4^{--} \leftarrow PbSO_4 \rightarrow Pb^{+} \rightarrow Pb$$

ऐनोड पर $PbSO_4$ कैथोड पर

कैथोड पर सीसा जमा होता है और ऐनोड पर लेड परसलफेट बन जाता है, जो फिर लेड परौक्साइड देता है—

$$SO_4 + PbSO_4 = Pb(SO_4)_2$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO$$

इस प्रकार चार्ज होने पर प्लेट (ऐनोड) पर लेड द्विऑक्साइड रहता है और कैथोड पर सीसा। इस बैटरी का वोल्टन २ वोल्ट के लगभग होता है।

अब यह देखना चाहिये कि यह संचायक सेल विसर्जित (discharge किस प्रकार होती हैं। सीसे वाले प्लेट (कैथोड) पर का सीसा समीप में स्थित सलफ्यूरिक ऐसिड के सलफेट आयन (SO_4^{--}) से संयुक्त होकर लेड सलफेट देता है और ऋणाणु मुक्त होते हैं—

$$SO_4^{--} + Pb = PbSO_4 + \text{ऋ}$$

लेड द्विऑक्साइड वाले प्लेट पर ऐसिड की हाइड्र-आयन (H^+) विद्युत् धारा के ऋणाणुओं से संयुक्त होकर हाइड्रोजन बनाती है—

$$2H^+ + 2ऋ = H_2$$

यह नवजात हाइड्रोजन लेड द्विऑक्साइड का अपचयन करके लेड एकौक्साइड देता है—

$$PbO_2 + H_2 = H_2O + PbO$$

यह लेड एकौक्साइड ऐसिड से संयुक्त होकर लेड सलफेट देता है।

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

इस प्रकार ऐनोड पर फिर लेड सलफेट जमा हो जाता है। इस तरह सेल का विसर्जन होता है।

संचायक का आविष्ट करना (charge)—संचायक में लगे हुये निशान तक सलफ्यूरिक ऐसिड का हलका विलयन भरते हैं (बहुधा ऐसिड की मात्रा तो ठीक रहती है, केवल पानी सूख जाता है, इसलिये निशान तक स्रवित जल डाल देते हैं)। अब बिजलीघर से आने वाले प्रमुख तारों-"mains" का धनात्मक सिरा ऐनोड से, और ऋणात्मक सिरा कैथोड से जोड़ देते हैं, और बीच में एक बल्ब की बाधा लगा देते हैं। दो तीन दिन में बैटरी आविष्ट हो जाती है। वोल्टन २ वोल्ट से कुछ अधिक होना चाहिये।

जब बिजली की धारा पुनः आविष्ट करने के लिये प्रवाहित होती है, तो निम्न प्रतिक्रियायें होती हैं—

कैथोड (–) पर–

$$PbSO_4 + 2ऋ = Pb + SO_4^{--}$$

(कैथोडपर) (ऐनोडपर चली जाती है)

ऐनोड (+) पर—

$$PbSO_4 + SO_4^{--} + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$$

इन दोनों को जोड़ देने पर

$$२ ऋ(\text{बिजली घर से}) + 2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

आविष्ट करने और विसर्जन करने की दोनों प्रतिक्रियायें एक ही समीकरण में इस प्रकार व्यक्त की जा सकती हैं—

$$२ ऋ(\text{शक्ति}) + 2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{विसर्ग}}{\overset{\text{आवेश}}{\rightleftharpoons}} PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4$$

सीस हाइड्रौक्साइड, $Pb(OH)_2$ या $2PbO.H_2O$ या $Pb_2O(OH)_2$—सीसे के लवण के विलयन में क्षार का विलयन छोड़ने पर जो सफेद अवक्षेप आता है वह संभवतः हाइड्रौक्साइड का है। यह पानी में कम विलेय है, और लाल लिटमस का रंग नीला कर देता है। इसका आयनीकरण संभवतः इस प्रकार होता है—

$$Pb(OH)_2 \rightarrow Pb(OH)^+ + OH^-$$

यह ऐसिडों में घुल कर लवण और क्षारों में घुल कर प्लम्बाइट देता है। १४५° तक गरम करने पर यह सीस एकौक्साइड हो जाता है—

$$Pb(OH)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2H_2O$$

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = Na_2PbO_2 + 2H_2O$$

$$Pb(OH)_2 \xrightarrow{\text{गरम}} PbO + H_2O$$

प्लम्बेट—यदि मुर्दासंख (लिथार्ज) और चूना को हवा में साथ साथ गलाया जाय तो हवा से ऑक्सीजन लेकर प्लम्बेट बनता है—

$$2PbO + 4CaO + O_2 = 2Ca_2PbO_4$$

कैलसियम प्लम्बेट के नीरंग मणिभ, $Ca_2PbO_4.4H_2O$, होते हैं।

पोटैसियम प्लम्बेट, $K_2Pb(OH)_6$ या $K_2PbO_3.3H_2O$—सीस द्विऑक्साइड, PbO_2, और कास्टिक पोटाश (थोड़ा सा पानी भी) को चाँदी की प्याली में गलाने पर पोटैसियम प्लम्बेट बनता है। शून्य में उड़ा कर और पोटैसियम स्टैनेट के समरूपी मणिभ डाल कर इसके मणिभ प्राप्त होते हैं।

प्लम्बिक ऐसिड ऑर्थो और मेटा दोनों प्रकार के होते हैं—

सोडियम लेड टारट्रेट के क्षारीय विलयन का विद्युत् विच्छेदन करने पर ऐनोड (+) पर मेटाप्लम्बिक ऐसिड काले चूर्ण के रूप में जमा हो जाता है। ऑर्थो-ऐसिड शुद्ध-रूप नहीं पाया जाता।

सीस लवणों के सामान्य गुण—सीसे के लवण अधिकतर नीरंग होते हैं (क्रोमेट पीला होता है)। ये सब विषैले हैं। विलयनों में ये लेड आयन, Pb^{++}, देते हैं जिसकी संयोज्यता दो है—

$$Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons Pb^{++} + 2NO_3^-$$

लेड लवणों के विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने से सीस क्लोराइड, $PbCl_2$, का सफेद अवक्षेप आता है जो गरम पानी में घुलता है।

$$Pb^{++} + 2Cl^{-} \rightleftharpoons PbCl_2 \downarrow$$

गरम पानी वाले विलयन में पोटैसियम क्रोमेट का विलयन छोड़ने पर लेड क्रोमेट का पीला अवक्षेप आता है।

$$Pb^{++} + CrO_4^{--} = PbCrO_4 \downarrow$$

और इसी प्रकार पोटैसियम आयोडाइड का विलयन छोड़ने पर लेड आयोडाइड, PbI_2, का पीला अवक्षेप मिलता है।

$$Pb^{++} + 2I^- = PbI_2 \downarrow$$

सीस लवणों के विलयन में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड (और एलकोहल) छोडने पर सीस सलफेट का सफेद अवक्षेप आवेगा।

$$Pb^{++} + SO_4^{--} = PbSO_4 \downarrow$$

सीस लवणों के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित करने पर लेड सलफाइड का काला अवक्षेप आता है—

$$Pb^{++} + H_2S \rightarrow PbS \downarrow + 2H^+$$

सीस कार्बोनेट, $Pb\,CO_3$ या **सफेदा** (White lead), $2Pb\,CO_3 . Pb(OH)_2$ —यह कहा जा चुका है कि **सेरुसाइट** (cerussite) अयस्क लेड कार्बोनेट है। पेंटों के काम में इसका बड़ा उपयोग है, सभी रंग के पेंटों में मुख्य यही है, जिसमें अन्य रंग मिलाये जाते हैं। यह लकड़ी और धातु के ऊपर चिपट कर बैठता भी अच्छी तरह है।

व्यापारिक मात्रा में लेड कार्बोनेट तैयार करने की अनेक विधियाँ हैं। पुरानी डच विधि इस प्रकार है—नम हवा और कार्बन द्विऑक्साइड की विद्यमानता में सीसा धातु पर ऐसीटिक ऐसिड की प्रतिक्रिया की जाती है। धीरे धीरे ऐसिड सीसे को खाता है। मिट्टी के बड़े पात्रों में यह प्रतिक्रिया की जाती है जिनमें अन्दर से लुक फिरा होता है। इन पात्रों में सीसे की पट्टियाँ लटकाने के लिये विधान होता है। प्रत्येक पात्र ८" ऊँचा और ४" चौड़ा होता है, और इसमें ३% ऐसीटिक ऐसिड का विलयन होता है।

पहले नीचे बबूल की छाल बिछाते हैं (जिसका उपयोग चर्मशाला में किया जाता है), इस पर मिट्टी के पात्र एक पंक्ति में रख दिये जाते हैं। इन्हें लकड़ी के तख्ते से ढँक देते हैं। ऊपर फिर छाल बिछाते हैं, फिर पात्र रखते हैं और फिर लकड़ी का तख्ता। इसी प्रकार एक पर एक पंक्ति की चिनायी करते जाते हैं जब तक कि सब ढेरी १३' × १३' × २०' की न हो जाय। बबूल की छाल में जो किण्व होता है उससे खमीर उठता है। खमीर उठने पर गरमी पैदा होती है। इस गरमी से ऐसीटिक ऐसिड की भापें उठती हैं। ये भापें ऑक्सीजन के योग से सीसे को खा जाती हैं, और भास्मिक लेड ऐसीटेट बनता है—

चित्र ८८—सफेदा बनाने के पात्र

$$2Pb + 2CH_3COOH + O_2 = (CH_3COO)_2 Pb. Pb (OH)_2$$

खमीर उठने में जो कार्बन द्विऑक्साइड बनता है, वह इस भास्मिक लेड ऐसीटेट को भास्मिक लेड कार्बोनेट में परिणत कर देता है—

$$3 [(CH_3COO)_2 Pb.Pb (OH)_2] + 4CO_2 + 2H_2 O$$
$$= 2 [PbCO_3. Pb (OH)_2] + 6CH_3COOH$$

प्रतिक्रिया में बना हुआ ऐसीटिक ऐसिड फिर आगे प्रतिक्रिया करता है। इस प्रकार सीसे के पत्र "सफेदा" में परिणत हो जाते हैं।

कार्टर विधि—इस विधि में ऊपर वाली प्रतिक्रिया ही लकड़ी के पीपों में (१० फुट लंबे और ६ फुट व्यास के) की जाती है। ये पीपे अपने क्षैतिजाक्ष पर धीरे धीरे घूमते रहते हैं। पिघला हुआ सीसा संकुचित वायु या अतितप्त भाप द्वारा रज के रूप में उड़ कर इन पीपों में पहुँचता है। एक ओर से सीसे की इस रज का संपर्क ऐसीटिक ऐसिड के हलके विलयन की फींसी (spray) से होता है। यहीं पर हवा और कार्बन द्विऑक्साइड से भी योग होता है। बाहर से गरमी पहुँचाने की आवश्यकता नहीं होती क्योंकि प्रतिक्रिया में स्वयं गरमी पैदा होती है और तापक्रम बराबर ४०° के निकट बना रहता है।

सीस ऐसीटेट, $(CH_3COO)_2Pb.3H_2O$—यह सीसे का मुख्य लवण है। स्वाद में मीठा होने के कारण इसे **सीस-शर्करा** भी कहते हैं। यह लेड ऑक्साइड या कार्बोनेट को गरम हलके ऐसीटिक ऐसिड में घोल कर बनाया जाता है।

$$PbO + 2CH_3COOH = H_2O + (CH_3COO)_2 Pb$$
$$PbCO_3 + 2CH_3COOH = (CH_2COO)_2 Pb + H_2O + CO_2$$

विलयन को उड़ा कर सुखा लिया जाता है, और लेड ऐसीटेट के मणिभ मिल जाते हैं। यह श्वेत मणिभ पदार्थ है। पानी में काफी घुलता है, और इसका आयनीकरण कम होता है, इसीलिये लेड सलफेट के अवक्षेप को अमोनियम ऐसीटेट में घोला जा सकता है।

लेड ऐसीटेट के विलयन में मुर्दासंख, PbO, कुछ घोला जा सकता है। ऐसा करने पर जो विलयन मिलता है, उसे **गौलार्ड-एक्सट्रैक्ट** (Goulard's extract) कहते हैं। दवाइयों में इसके [illegible]न का उपयोग है। यह भास्मिक लेड ऐसीटेट, $Pb(CH_3COO)_2 .Pb(OH)_2$, है। जलने पर जो व्रण पड़ जाते हैं, उन पर लेड ऐसीटेट का विलयन लगाने से लाभ होता है। भास्मिक लेड ऐसीटेट दूसरा $Pb(CH\ COO)_2 . 2Pb(OH)_2$ है।

रेड लेड, Pb_3O_4, को गरम हैम ऐसीटिक ऐसिड में घोलने पर **लेड चतुः ऐसीटेट**, $Pb(CH_3COO)_4$, बनता है, जिसके सुई के से सफेद मणिभ होते हैं।

सीस क्लोराइड, $PbCl_2$—यह प्रकृति में भी पाया जाता है। लेड ऑक्साइड या कार्बोनेट पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से आसानी से बन सकता है—

$$PbCO_3 + 2HCl = PbCl_2 + H_2O + CO_2$$

यह श्वेत मणिभीय पदार्थ है। १०० भाग ठंढे पानी में १ भाग घुलता है। पर गरम पानी में १०० भाग में ३ भाग घुल जाता है। गरम पानी में यदि विलयन बना कर ठंढा किया जाय तो चमकती सुइयों के से मणिभ मिलेंगे। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में पानी की अपेक्षा यह और कम विलेय है। पर फिर भी संकीर्ण आयन बनाने के कारण यह शीघ्र घुल जाता है। **हाइड्रोक्लोरोप्लम्बस ऐसिड** बनता है।

$$2HCl + PbCl \rightleftharpoons H_2PbCl_4 \rightleftharpoons 2H^+ + PbCl_4^{--}$$

इसी कारण लेड सलफाइड भी गरम सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है—

$$PbS + 4HCl = H_2 PbCl_4 + H_2 S$$

लेड क्लोराइड के बहुत से भास्मिक लवण भी बनते हैं जैसे—

(१) लिथार्ज और नमक के योग से (विलयनों को उबालने पर) $Pb Cl_2 . 4PbO$. (टर्नर येलो)—

$$5PbO + H_2 O + 2NaCl \rightleftharpoons PbCl_2 .4PbO + 2NaOH$$

(२) लिथार्ज और अमोनियम क्लोराइड को गरम करके $Pb Cl_2. 7PbO$—(कैसेल येलो)।

सीस फ्लोराइड, PbF_2—यह पोटैसियम फ्लोराइड और लेड ऐसीटेट की विनिमय प्रतिक्रिया से बनता है—

$$Pb (CH_3COO)_2 + K_2 F_2 = PbF_2 \downarrow + 2CH_3COOK$$

सीस ब्रोमाइड, $Pb Br_2$—यह लेड ऐसीटेट और पोटैसियम ब्रोमाइड की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$Pb (CH_3COO)_2 + 2KBr = PbBr_2 \downarrow + 2CH_3COOK$$

सीस आयोडाइड, PbI_2—यह लेड लवण और पोटैसियम आयोडाइड की अवक्षेपण प्रतिक्रिया से बनता है—

$$Pb (NO_3)_2 + 2KI = PbI_2 \downarrow + 2KNO_3.$$

यह सुनहरा मणिभीय पदार्थ है। ठंडे पानी में बहुत कम विलेय (१००० में १) पर उबलते पानी में कुछ अधिक विलेय है। विलयन नीरंग होता है।

सीस आयोडाइड पोटैसियम आयोडाइड के आधिक्य में घुल जाता है और $PbI_2 . 2KI$ यौगिक बनता है। विलयन गरम करने पर फिर अवक्षेप आ जाता है। धूप में रखने पर सीस आयोडाइड विभाजित हो जाता है, और आयोडीन निकलता है।

सीस क्लोरेट, $Pb (ClO_3)_2 . H_2O$—यह लिथार्ज और क्लोरिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$PbO + 2HClO_3 = Pb (ClO_3)_2 + H_2 O$$

क्लोरो-प्लम्बेट—यदि ठंडे सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में लेड द्विऑक्साइड घोला जाय और क्लोरीन प्रवाहित की जाय, तो गहरे भूरे रंग का विलयन मिलता है। यह **हाइड्रोक्लोरो-प्लम्बिक ऐसिड**, H_2PbCl_6, का है।

इसमें यदि अमोनियम क्लोराइड छोड़ा जाय तो पीला अवक्षेप **अमोनियम क्लोरोप्लम्बेट**, $(NH_4)_2PbCl_6$, का आता है।

इसमें यदि ठंडा सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ा जाय, तो पहले तो हाइड्रोक्लोरो-प्लम्बिक ऐसिड मुक्त होता है, पर फिर यह विभाजित होकर पीला द्रव देता है जो **प्लम्बिक क्लोराइड**, या लेड चतुःक्लोराइड, $PbCl_4$, का है। इसका घनत्व ३·१८ है, द्रवणांक–१४° है। गरम करने पर यह क्लोरीन निकालता है—

$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$$

सीस चतुःक्लोराइड, PbF_4—यदि सीस द्विऑक्साइड को पोटैसियम फ्लोराइडके साथ गलाया जाय, और फिर इसे हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घोला जाय तो एक लवण $3KF.HF.PbF_4$ मिलता है। इसके ऊपर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से सीस चतुःफ्लोराइड, PbF_4, मिलेगा।

$$PbO_2 + 3KF + 5HF = 3KF.HF.PbF_4 + 2H_2O.$$
$$2KF.HF.PbF_4 + 3H_2SO_4 = 3KHSO_4 + 4HF\uparrow + PbF_4.$$

यह उल्लेखनीय बात है कि $3KF.HF.PbF_4$ लवण गरम करने पर पहले हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड देता है; और बाद को फ्लोरीन—

$$3KF.HF.PbF_4 = 3KF.PbF_4 + HF\uparrow$$
$$= 3KF + PbF_2 + HF + F_2\uparrow.$$

सीस सलफाइड, PbS.—यह प्रकृति में गेलीना के रूप में पाया जाता है। सीसे के किसी लवण पर हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित करने पर काला लेड सलफाइड प्राप्त होता है, और इसी प्रकार लेड कार्बोनेट और सोडियम सलफाइड के योग से भी।

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3.$$
$$PbCO_3 + Na_2S = PbS + Na_2CO_3$$

सीसा जब गन्धक की वाष्पों में जलता है। तब भी लेड सलफाइड बनता है। यह काले रंग का होता है और पानी में अविलेय है। इसका विलेयता गुणनफल, $[Pb^{++}][S^{--}] = ४.२ \times १०^{-२८}$ है।

हलके नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह लेड नाइट्रेट देता है जो विलेय है, और गन्धक पृथक् हो जाता है।

$$\left.\begin{array}{l} PbS + 2HNO_3 = Pb\ (NO_3)_2 + 2H_2S \\ H_2S + 2HNO_3 = 2H_2O + S + 2NO_2 \end{array}\right\}$$

पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से यह लेड सलफेट बन जाता है।

$$PbS + 2HNO_3 = PbSO_4 + H_2O + N_2O$$

लेड सलफाइड का द्रवणांक १११२° है, और इसका ऊर्ध्वपात बहुत ऊँचे तापक्रम पर होता है।

लेड लवण सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की विद्यमानता में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर आरम्भ में पीला या लाल अवक्षेप भी देते हैं। यह अवक्षेप $PbS.PbCl_2$ का है। बाद को देर तक प्रवाहित करने पर काला अवक्षेप PbS का मिलता है।

सीस पंचसलफाइड, PbS_5—सीसे के लवण के विलयन में ०° पर कैलसियम पंचसलफाइड का विलयन छोड़ने पर इसका लाल सा अवक्षेप प्राप्त होता है।

$$CaS_5 + Pb\ (CH_3COO)_2 = PbS_5 + Ca\ (CH_3COO)_2.$$

सीस सलफेट, $PbSO_4$—यह कहा जा चुका है कि लेड सलफाइड (गेलीना) के जारण पर लेड सलफेट बनता है। अवक्षिप्त लेड सलफाइड और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी बनता है। यदि सीसे के विलेय लवण के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड (और कुछ एलकोहल भी) छोड़ा जाय, तो लेड सलफेट का सफेद अवक्षेप आवेगा। लेड सलफेट प्रसिद्ध अविलेय पदार्थों में से है। (१२००० भाग पानी में १ भाग)। इसका विलेयता-गुणनफल, $[Pb^{++}]\ [SO_4^{--}]$, १×१०^{-८} है। लेड सलफेट गरम अमोनियम ऐसीटेट में घुल जाता है क्योंकि प्रतिक्रिया में बना लेड ऐसीटेट का आयनीकरण बहुत कम होता है—

$$\begin{array}{l} Pb\ SO_4 + 2CH_3.COONH_4 = Pb(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2\ SO_4. \\ \qquad = Pb\ (CH_3COO)_2 + 2NH_4^+ + SO_4^{--}. \end{array}$$

प्रकृति में लेड सलफेट एंग्लेसाइट (anglesite) अयस्क में मिलता है।

अमोनिया के साथ यह भास्मिक सलफेट $PbO.PbSO_4$ (अथवा $2PbO.SO_3$) देता है। $PbSO_4.3PbO$ भी पाया गया है।

प्लम्बिक सलफेट, $Pb(SO_4)_2$—लेड चतुःक्लोराइड की जाति का प्लम्बिक सलफेट संचायक सेलों में बनता पाया गया है, जैसा कि पहले कहा जा चुका है—

$$PbSO_4 + SO_4 = Pb(SO_4)_2.$$

यह पानी के संपर्क से विभाजित हो जाता है और लेड परौक्साइड बनता है—

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

यदि रन्ध्रमय पात्र में सीसे का एनोड लेकर ३०° के नीचे सलफ्यूरिक ऐसिड का विद्युत् विच्छेदन किया जाय तो हरित-पीत रंग का पदार्थ मिलता है जो संभवतः प्लम्बिक सलफेट ही है।

सीस क्रोमेट, $PbCrO_4$—यह कहा जा चुका है कि पौटैसियम क्रोमेट के शिथिल विलयन में लेड ऐसीटेट का विलयन छोड़ा जाय तो लेड क्रोमेट का पीला अवक्षेप मिलता है। यह ऐसीटिक ऐसिड और हलके नाइट्रिक ऐसिड में नहीं घुलता, पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में घुल जाता है—

$$Pb(CH_3COO) + KCrO_4 = PbCrO_4 \downarrow + 2CH_3COOK.$$

लेड सलफेट और अमोनियम ऐसीटेट के योग से जो विलयन मिलता है, उसमें भी यदि पोटैसियम क्रोमेट का विलयन छोड़ा जाय तो लेड क्रोमेट का पीला अवक्षेप मिलेगा, क्योंकि लेड क्रोमेट की विलेयता सभी सीस लवणों की अपेक्षा कम है। विलेयता गुणनफल, $[Pb^{++}][CrO_4^{--}]$ = $१·८ \times १०^{-१४}$.

पीले सीस क्रोमेट को हलके क्षार विलयन के साथ उबाला जाय तो नारंगी या लाल रंग का पदार्थ मिलता है, जो संभवतः **भास्मिक लेड क्रोमेट** का है। यदि पोटसियम द्विक्रोमेट के विलयन में लेड लवण का विलयन छोड़ें तो लेड द्विक्रोमेट नहीं, बल्कि लेड क्रोमेट का ही अवक्षेप मिलेगा—

$$K_2Cr_2O_7 + Pb(CH_3COO)_2$$
$$\rightleftharpoons 4CH_3COOK + PbCrO_4 + CrO_3$$

सीस क्रोमेट, $PbCrO_4$, सान्द्र कास्टिक सोडा के विलयन में घुल कर पीला द्रव देता है। प्रतिक्रिया में सोडियम प्लम्बाइट बनता है—

$$PbCrO_4 + 4NaOH = Na_2PbO + Na\ \ rO + 2H\ O.$$

अन्य पदार्थों के साथ लेड क्रोमेट का प्रयोग पेंटों में है।

सीस फॉसफेट, $Pb_3(PO_4)_2$ और $Pb\ P_2\ O_7$—लेड नाइट्रेट या ऐसीटेट के विलयन में सोडियम फॉसफेट या पायरोफॉसफेट छोड़ने पर इन फॉसफेटों का सफेद अवक्षेप आता है। इनमें दोनों में से ऑर्थोफॉसफेट, $Pb_3(PO_4)_2$, उबलते फॉसफोरिक ऐसिड में विलेय है, और विलयन में से सीस ऐसिड फॉसफेट, $Pb\ H.\ PO_4$, के मणिभ मिलते हैं।

सीस बोरेट, (७० प्रतिशत PbO)—यह लेड लवण और सुहागे के योग से बनता है। सफेद पदार्थ है और "शोषक" (drier) के रूप में पेंटों में काम आता है। सीस सिलिकेट और सीस बोरोसिलिकेट (जिसका उपयोग लेन्स बनाने में होता है) भी ज्ञात हैं।

जर्मेनियम, Ge

[Germanium]

मैंडलीफ ने आवर्त्त संविभाग में एका-सिलिकन नामक एक तत्त्व की भविष्यवाणी की थी, और उसके गुणों का उल्लेख भी किया था। सन् १८८६ में विंकलर (Winkler) ने चाँदी के एक नये अयस्क **आर्जिरोडाइट** की परीक्षा की, पर सब परीक्षण के अनन्तर भी उसे ९४ प्रतिशत अयस्क के यौगिक तो मिले। शेष का जब सावधानी से निरीक्षण किया गया, और वायु की अनुपस्थिति में अयस्क को जब गरम किया, तो ऊर्ध्वपातन पर एक भूरा पदार्थ मिला जो पारे का सलफाइड था और इसी में एक नया तत्व भी मिला जिसका नाम जर्मेनियम रक्खा गया।

जर्मेनियम के संबन्ध में हमें बहुत ज्ञात नहीं है। इसके मुख्य अयस्क **आर्जिरोडाइट,** $3Ag_2S \cdot GeS_2$, (जिसमें यह ५-७ प्रतिशत है); और जर्मेनाइट (जिसमें जर्मेनियम ५ प्रतिशत है, इसमें मुख्यतः ताम्र सलफाइड है और २०% के लगभग अन्य तत्त्व भी) हैं।

विंकलर ने आर्जिरोडाइट को पोटैसियम नाइट्रेट और कास्टिक पोटाश के साथ गलाया, और फिर सलफ्यूरिक ऐसिड डाला। ऐसा करने पर कुछ जर्मेनियम ऑक्साइड पृथक् हुआ। शेष जर्मेनियम हाइड्रोजन सलफाइड से अवक्षिप्त किया गया। इस सलफाइड को गरम करने पर जर्मेनियम ऑक्साइड मिला।

जर्मेनियम द्विऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में रक्ततप्त करने पर जर्मेनियम धातु मिलती है। ऐल्यूमीनियम के साथ ऑक्साइड गरम करने पर भी धातु प्राप्त होती है —$4Al + 3GeO_2 = 2Al_2O_3 +$ Ge।

जर्मेनियम भंजनशील धूसर रंग की धातु है। चाँदी के विलयन में जर्मेनियम धातु डालने पर चाँदी पृथक् हो जाती है पर निम्न धातुओं को लवणों में से यह पृथक् नहीं कर सकती —Cu, Hg, Sn, Sb या Bi। यह पारे, ऐल्यूमीनियम, मेगनीशियम, चाँदी और ताँबे के साथ मिश्रधातु बनाती है। निम्न रसों का इस पर असर नहीं होता—पानी, ५० % NaOH, सान्द्र HCl, १:१ सलफ्यूरिक ऐसिड। हलके नाइट्रिक ऐसिड के योग से पृष्ठ पर ऑक्साइड की पपड़ी जम जाती है। कॉस्टिक पोटाश के साथ धातु को गलाया जा सकता है।

जर्मेनियम के यौगिक दो श्रेणियों के हैं—जर्मेनस (संयोज्यता २) और जर्मेनिक (संयोज्यता ४)। जर्मेनिक यौगिक स्थायी हैं और जर्मेनस अस्थायी।

जर्मेनिक यौगिक—हाइड्रोजन के योग से जर्मेनियम धातु **हाइड्राइड**, GeH_4, देती है। मेगनीशियम जर्मेनाइड और हाइड्राक्लोरिक ऐसिड के योग से ये हाइड्राइड आसानी से बनते हैं। GeH_4 नीरंग गैस है (द्रवणांक-१६५°, क्वथनांक ६०°); द्विजर्मेन, Ge_2H_6, द्रव है (क्वथनांक २६°, द्रवणांक—१०९°); त्रिजर्मेन, Ge_3H_8, द्रव है (क्वथनांक ११०·५° द्रवणांक—१०५·६°)।

जर्मेनिक **ऑक्साइड**, GeO_2, जर्मेनियम और ऑक्सीजन के योग से बनता है, अथवा GeS के जारण से। यह श्वेत भारी चूर्ण है। यह अम्लों में कुछ कठिनता से घुलता है (जैसे SnO_2) और जर्मेनिक लवण देता है। क्षारों में घुल कर जर्मेनेट देता है। जर्मेनियम चतुःहाइड्रौक्साइड, $Ge(OH)_4$ नहीं ज्ञात है।

ऑक्साइड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से जर्मेनिक फ्लोराइड, GeF_4, मिलता है। जर्मेनियम धातु को क्लोरीन में जलाने पर जर्मेनिक **क्लोराइड** मिलता है। इसी प्रकार धातु और ब्रोमीन एवं आयोडीन के योग से **ब्रोमाइड**, $GeBr_4$, और **आयोडाइड**, GeI_4, भी बनते हैं। जर्मेनिक लवण के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके जर्मेनिक सलफाइड, GeS_2, बनता है। यह श्वेत पदार्थ है।

जर्मेनियम के अनेक कार्बनिक यौगिक भी ज्ञात हैं—जैसे $Ge(CH_3)_4$ जो ग्रिगनार्ड यौगिक $Mg\,CH_3\,Br$ और $Ge\,Cl_4$ के योग से बनता है (द्रवणांक—८८°) ।

जर्मेनिक नाइट्राइड, $Ge_3\,N_4$, भी ज्ञात है।

जर्मेनस यौगिक—जर्मेनिक ऑक्साइड, GeO_2 , को KOH में घोल कर, फिर हाइड्रोक्लोरिक और हाइपोफॉसफोरस अम्लों के योग से हाइड्रस जर्मेनियम **एकौक्साइड**, GeO, बनता है। यह काला पदार्थ है जो हाइड्रोक्लोरिक या सलफ्यूरिक ऐसिडों में नहीं घुलता। धूमवान नाइट्रिक ऐसिड से उपचित हो जाता है।

जर्मेनस क्लोराइड, $Ge\,Cl_2$, के विलयन में क्षार का विलयन डालने पर जर्मेनस हाइड्रौक्साइड का पीला अवक्षेप आता है। यह क्षार के आधिक्य में विलेय है। हाइड्रौक्साइड गरम करने पर लाल हो जाता है। निम्न परिवर्त्तन होता है।

$$Ge\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \rightleftharpoons H-Ge\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

यह **जर्मेनस ऐसिड**, HGeOOH, फॉर्मिक ऐसिड के समान है। जैसे क्लोरोफार्म के उदविच्छेदन से फॉर्मिक ऐसिड मिलता है, उसी प्रकार जर्मेनियम क्लोरोफार्म के उदविच्छेदन से जर्मेनस ऐसिड—

$$GeHCl_3 + 2H_2O = H.GeO.OH + 3HCl.$$

जर्मेनिक सलफाइड GeS_2 , को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर **जर्मेनस सलफाइड**, GeS, मिलता है। इसी प्रकार जर्मेनस क्लोराइड के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर इस सलफाइड का काला लाल चूर्ण मिलता है। यह सलफाइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में आसानी से घुल जाता है।

जर्मेनियम धातु और जर्मेनिक क्लोराइड, $GeCl_4$, के मिश्रण को गरम करने पर **जर्मेनस क्लोराइड**, $GeCl_2$, बनता है। यह पीला पदार्थ है। $K\ GeF_6$ के हाइड्रोजन द्वारा अपचयन से **जर्मेनस फ्लोराइड**, GeF_2, मिलता है। इसके सफेद जलग्राही मणिभ होते हैं।

टाइटेनियम, Ti

[Titanium]

सन् १७८६ में ग्रीगर (Gregor) ने इलमेनाइट (ilmenite) अयस्क से एक नयी धातु प्राप्त की। १७६७ में क्लेप्रॉथ (Klaproth) ने इसका नाम टाइटेनियम रक्खा। टाइटेनियम के अयस्क कम ही पाये जाते हैं, पर भूमंडल की मिट्टी में यह ०.६३ प्रतिशत तक सर्वत्र पाया जाता है। रूटाइल, (rutile) अयस्क में यह द्विऑक्साइड, TiO_2, के रूप में है। अन्य अयस्क इलमेनाइट, $FeTiO_3$, टाइटेनाइट (titanite), $CaO.TiO_2.SiO_2$ आदि हैं। लगभग सभी टाइटेनियम इलमेनाइट से ही निकाला जाता है। ट्रावनकोर की काली बालू में इलमेनाइट काफी है। यहाँ से अधिकांश यह बाहर भेजा जाता है। इससे टाइटेनियम द्विऑक्साइड तैयार किया जाता है जिसका व्यवहार पेंटों में होता है। सन् १९३७ में भारतवर्ष में लगभग पौने दो लाख टन इलमेनाइट का व्यापार हुआ।

इलमेनाइट या रूटाइल अयस्क को क्षारों के साथ या पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट के साथ गलाते हैं, फिर अम्ल के प्रयोग से टाइटेनिक ऐसिड या TiO_2 अवक्षिप्त कर लेते हैं। टाइटेनियम ऑक्साइड से धातु प्राप्त करना बड़ा कठिन है क्योंकि इसका द्रवणांक बहुत ऊँचा है। इसे कार्बन के साथ गरम करके धातु मिलती है। तप्त टाइटेनियम चतुःक्लोराइड पर हाइड्रोजन के प्रवाह से भी धातु मिलती है। इन सब विधियों से चूर्ण रूप में ही टाइटेनियम मिलता है, यह श्याम-धूसर रंग का है। यह चुम्बकीय भी है, यह हवा में स्थायी है, पर ६१०° पर ऑक्सीजन में जलने लगता है और TiO_2 बनता है। ८००° पर नाइट्रोजन में जल कर नाइट्राइड TiN देता है। ७००° के ऊपर यह भाप को भी विभाजित कर देता है। क्लोरीन में ३५०° पर जल कर क्लोराइड देता है, और कुछ कम तापक्रम पर ब्रोमीन और आयोडीन से भी संयुक्त हो जाता है। यह लगभग सभी प्रसिद्ध धातुओं के साथ मिश्रधातु देता है।

टाइटेनियम के यौगिक चार श्रेणियों के हैं, जिनमें इसकी संयोज्यता २, ३ और ४ है—

ऑक्साइड़	हाइड्रौक्साइड	मुख्य लवण	नाम	विशेषता
TiO	$Ti(OH)_2$	$TiCl_2$, TiS, $TiSO_4$	द्विक्लोराइड, एक-सलफाइड इत्यादि	शीघ्र उपचित होते हैं। महत्वहीन हैं।
Ti_2O_3	$Ti_2O_3 (H O)x$	$TiCl$, $Ti S$, $Ti_2 (SO_4)_3$	टाइटेनस क्लो-राइड, सेसक्वि-सलफाइड आदि	शीघ्र उपचित होते हैं, और उदविच्छेदित भी।
TiO_2	$Ti(OH)_4$	$TiCl$, TiS	टाइटेनिक क्लोराइड, द्वि-सलफाइड	कुछ लवण संकीर्ण यौगिक बनाते हैं।
—	—	$Na TiO$ $FeTiO_3$	टाइटेनेट	स्थायी यौगिक हैं, संकीर्ण टाइटेनेट देते हैं।

टाइटेनियम हाइड्राइड, TiH_4—हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के विद्युत् विच्छेदन द्वारा मिलता है, यदि कैथोड टाइटेनियम का हो। यह नीरंग गैस है।

टाइटेनियम एकौक्साइड, TiO—यह द्विऑक्साइड को कार्बन या जस्ता या मेगनीशियम के साथ अपचयन करने पर बनता है —$2TiO_2 + Mg = MgTiO_3 + TiO$

टाइटेनियम सेसक्विऑक्साइड, $Ti_2 O$ —यह द्विऑक्साइड, TiO_2, को हाइड्रोजन से अपचित करने पर बनता है। इसके लाल मणिभ आकृति में हेमेटाइट, $Fe_2 O_3$, से मिलते जुलते हैं।

टाइटेनियम द्विऑक्साइड, TiO —यह इलमेनाइट को क्लोरीन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रवाह में तपाने पर मिलता है—

$$2FeTiO + 4HCl + Cl_2 = 2FeCl_3 + 2TiO_2 + 2H O.$$

इसका घनत्व ३·८६ से ४·२५ तक बदलता रहता है।

ऑर्थोटाइटेनिक ऐसिड, $Ti(OH)_4$ —टाइटेनेट को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर, फिर विलयन में क्षार डालने पर यह मिलता है। गरम करने पर दहकता है और TiO देता है।

मेटाटाइटेनिक ऐसिड, $TiO(OH)$ —आर्थो-ऐसिड को गरम करने पर बनता है। नाइट्रिक ऐसिड और टाइटेनियम धातु के योग से भी मिलता है। गरम करने पर बिना दहके ही TiO देता है।

फ्लोराइड—टाइटेनियम धातु फ्लोरीन के योग से TiF_3 और TiF देती है। K_2TiF_6 के हाइड्रोजन द्वारा अपचित होने पर भी TiF बनता है। TiF_4 टाइटेनियम और शुष्क हाइड्रोजन फ्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनता है, अथवा $TiCl + 4HF \rightarrow TiF_4 + HCl$ प्रतिक्रिया द्वारा भी।

क्लोराइड—$TiCl_2$, $TiCl_3$ और $TiCl_4$ ज्ञात हैं। क्लोरीन या क्लोरोफॉर्म टाइटेनियम पर प्रवाहित करने से $TiCl_4$ बनता है। यह नीरंग द्रव है (द्रवणांक–२३°, क्वथनांक १३६°)। इसके अपचयन से (हाइड्रोजन द्वारा) **टाइटेनस क्लोराइड**, $TiCl$, बनता है, इसके बैंजनी मणिभ $TiCl_3.H_2O$ होते हैं जो पानी में घुल कर लाल बैंजनी रंग देते हैं। इसे गरम करने पर **द्विक्लोराइड**, $TiCl_2$, बनता है जो काला चूर्ण है।

सलफाइड, TiS, Ti_2S_3 और TiS_2 ज्ञात है। द्विऑक्साइड, TiO_2 और कार्बन द्विसलफाइड के योग से TiS_2 बनता है। यह ऐसिडों में कठिनता से घुलता है, पर कास्टिक पोटाश के साथ उबालने पर टाइटेनेट देता है। इस द्विसलफाइड को हाइड्रोजन में थोड़ा गरम करने पर $Ti S_3$ बनता है। इन दोनों सलफाइडों को हाइड्रोजन में गरम करने पर एकसलफाइड, TiS, मिलता है जो स्थायी पदार्थ है।

टाइटेनस सलफेट, $Ti_2(SO_4)_3$ —TiO_2 को सलफ्यूरिक ऐसिड की विद्यमानता में विद्युत् द्वारा अपचयन करने पर यह मिलता है। यह क्षार सलफेटों के साथ फिटकरियाँ देता है। जैसे $3Ti(SO)_3.Rb SO_4 . 24H_2O$.

ज़रकोनियम, Zr

[Zirconium]

सन् १७८६ में क्लेप्रॉथ (Klaproth) ने लंका से प्राप्त ज़रकोन नामक अयस्क की परीक्षा करते समय ऐसे ऑक्साइड का पता लगाया जो ऐल्यूमिना से मिलता जुलता था। इस ऑक्साइड के नये तत्त्व का नाम ही ज़रकोनियम पड़ा। बर्ज़ीलियस ने सन् १८२४ में पोटैसियम फ्लोज़रकोनेट को पोटैसियम धातु के साथ गला कर ज़रकोनियम धातु तैयार की। बर्ज़ीलियस इसकी संयोज्यता ३ समझता था पर सन् १८५७ में डेविल (Deville) और ट्रूस्ट (Troost) ने सिद्ध किया कि इसकी संयोज्यता ४ है।

पृथ्वी की मिट्टी में ०·०२८% ज़रकोनियम है। इसका मुख्य अयस्क ज़रकोन, ZrSiO (ज़रकोन ऑर्थोसिलिकेट) है। इस अयस्क को पोटैसियम ऐसिड फ्लोराइड, KHF_2, के साथ गला कर K_2 ZrF_6 (पोटैसियम ज़रकोनेट) बनाते हैं, और इस प्रकार अयस्क से ज़रकोनियम पृथक् करते हैं। जैसा ऊपर कहा जा चुका है, पोटैसियम धातु के साथ इस फ्लोरज़रकोनेट को गला कर ज़रकोनियम धातु बनती है—

$$K\ ZrF_6 + 4K = 3K_2F_2 + Zr.$$

ज़रकोनियम चतुःआयोडाइड, ZrS_{I4} को गरम करके ऐसी ज़रकोनियम धातु बनती है जिसके तार खींचे जा सकते हैं। शुद्ध ज़रकोनियम का द्रवणांक १८५७°, घनत्व ६·५२, कठोरता ६·७ और परमाणु-आयतन १३·६७ है। कमरे के तापक्रम पर हवा और पानी का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। पर गरम करने पर धातु बड़ी सक्रिय हो जाती है। इसका तार ऑक्सीजन में तेज़ी से जलता है। अमोनिया के साथ गरम किये जाने पर ज़रकोनियम नाइट्राइड देता है जो बिजली का अच्छा चालक है। १०००° के नीचे यह धातु हाइड्रोजन के साथ हाइड्राइड, ZrH_2, देती है। गरम ज़रकोनियम के साथ क्लोरीन और ब्रोमीन संयुक्त होकर ZrCl और $ZrBr_4$ देती हैं। आयोडीन का शुद्ध धातु पर असर नहीं होता, पर अशुद्ध धातु आयोडाइड देती है। ज़रकोनियम ताँबा, निकेल, ऐल्यूमीनियम आदि के साथ मिश्रधातुयें भी बनाता है।

यौगिक—यौगिकों में ज़रकोनियम की संयोज्यता ४ है, पर अपवाद ZrH_2, Zr O , Zr_2O_5 और ZrO में है। ज़रकोनेट भी प्रसिद्ध

हैं। ज़रकोनियम लवण जैसे $ZrCl_4$ पानी में उदविच्छेदित होकर जरकोनिल $(ZrO)^{++}$ लवण देते हैं।

ज़रकोनियम हाइड्राइड, ZrH_2 —यह सोडियम या कैलसियम के हाइड्राइडों से अधिक मिलता जुलता है, न कि कार्बन या सिलिकन के हाइड्राइडों से। यह ठोस पदार्थ है।

ज़रकोनियम ऑक्साइड, ZrO_2—ज़रकोनियम नाइट्रेट, कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड को गरम करने से मिलता है। यह अविलेय चूर्ण है। ताज़ा होने पर सभी ऐसिडों में घुलता है। पर ऊँचे तापक्रम पर गरम किये जाने पर केवल सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुलता है।

ज़रकोनियम नाइट्रेट में अमोनिया छोड़ने पर ज़रकोनियम हाइड्रौक्साइड $Zr(OH)$ या $ZrO(OH)$ का श्वेत अवक्षेप आता है।

ज़रकोनियम नाइट्राइड, $Zr\ N_2$ —यह नाइट्रोजन और ज़रकोनियम अथवा अमोनिया और ज़रकोनियम के संयोग से बनता है। पोटाश के साथ गलाने पर अमोनिया देता है।

ज़रकोनियम नाइट्रेट, $Zr(NO_3)_4 . 2H\ O$—ज़रकोनियम हाइड्रौक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर फासफोरस पंचौक्साइड पर सुखाने से मिलता है। यह मणिभीय स्थायी पदार्थ है। हलके विलयनों में इसका उदविच्छेदन हो जाता है।

ज़रकोनियम फ्लोराइड, ZrF_4— ज़रकोनियम ऑक्साइड, ZrO_2, को अमोनियम फ्लोराइड के साथ गरम करने पर बनता है। ज़रकोनियम क्लोराइड और हाइड्रोजन फ्लोराइड के योग से भी बनता है। अधिकतर यह द्विगुण फ्लोराइड के रूप में, जैसे $ZrOF_2.2HF.2H_2O$ पाया जाता है। इसके विलयन में पोटैसियम फ्लोराइड काफी छोड़ने पर **फ्लोज़रकोनेट,** K_2ZrF_6, का मणिभीय अवक्षेप आता है।

ज़रकोनियम क्लोराइड, $ZrCl_4$—ज़रकोनियम ऑक्साइड को ८००° तक क्लोरीन और कार्बन चतुःक्लोराइड के प्रवाह में गरम करने पर यह मिलता है। ज़रकोनियम कार्बाइड और क्लोरीन के योग से भी ३००° पर मिलता है। यह धूमवान पदार्थ है। पानी के योग से ज़रकोनियम ऑक्सिक्लोराइड, $ZrOCl_2$, देता है। यह मणिभीय श्वेत स्थायी पदार्थ है।

ज़रकोनियम आयोडाइड, ZrI_4 —ज़रकोनियम धातु को आयोडीन

के साथ शून्य नली में ४००°-५००° पर गरम करने पर मिलता है। तन्य ज़रकोनियम धातु बनाने में काम आता है।

ज़रकोनियम कार्बाइड, ZrC—ऊँचे तापक्रम पर ज़रकोनियम और कार्बन के योग से बनता है। यह धूसर रंग का अति कठोर मणिभीय पदार्थ है। पानी का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

भास्मिक ज़रकोनियम कार्बोनेट, $ZrCO_3.ZrO_2.8H_2O$—यह ज़रकोनियम लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट छोड़ने पर बनता है। सामान्य ज़रकोनियम कार्बोनेट नहीं बनाया गया है।

ज़रकोनियम सलफाइड, ZrS_2—रक्ततप्त ज़रकोनिया पर कार्बन द्विसलफ़ाइड के प्रभाव से बनता है। इसके धूसर रंग के मणिभ होते हैं।

ज़रकोनियम सलफेट, $Zr(SO_4)_2$—ज़रकोनिया को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के आधिक्य के साथ गरम करने पर यह मिलता है। यह कई हाइड्रेट पानी के योग से देता है।

हैफनियम, Hf

[Hafnium]

आवर्त्त संविभाग के ७२ वें तत्त्व का स्थान बहुत दिनों से खाली था। १९०७ में उर्बां (Urbain) ने यिटरबियम नाइट्रेट के आंशिक मणिभीकरण के अनन्तर दुष्प्राप्य पार्थिव वंश के एक तत्त्व का पता लगाया जिसका नाम लुटेशियम रक्खा। इसी प्रयास में उसने ७२ वें तत्त्व का नाम सेल्टियम रक्खा। पर बाद को बोर (Bohr) के सिद्धान्त के आधार पर स्पष्ट हो गया कि ७२ वां तत्त्व दुष्प्राप्य पार्थिवों के वंश का नहीं है। यह चौथे समूह का तत्त्व है। कॉस्टर (Coster) और हैवेसी (Hevesy) ने ज़रकोनियम अयस्क का एक्स-रश्मियों से परीक्षण किया और उनमें उसे जिस तत्त्व का पता चला उसका नाम हैफनियम रक्खा गया।

प्रत्येक ज़रकोनियम अयस्क में कुछ न कुछ हैफनियम विद्यमान है। **ज़रकोन** अयस्क इसके मुख्य स्रोत हैं। **सिरटोलाइट** अयस्क में ५.५% HfO_2 है। ज़रकोनियम और हैफनियम मिलते जुलते तत्त्व हैं, अतः जिन विधियों से ज़रकोनियम प्राप्त किया जाता है, उन्हीं से हैफनियम भी। दोनों को आंशिक अवक्षेपण द्वारा पृथक् करते हैं। उदाहरणतः, दोनों के मिश्रित नाइट्रेटों को फॉसफेटों में परिणत करते हैं। हैफनियम फॉसफेट ज़रकोनियम

फॉसफेट से कुछ कम विलेय है। इस तरह दोनों पृथक् होते हैं। दोनों के क्लोराइड, RCl_4 या $2RCl_4 . PCl_5$ आंशिक स्रवण पर भी पृथक् हो जाते हैं।

H_2HfF_6 या $HfCl_4$ को सोडियम धातु के साथ गरम करने पर हैफनियम धातु मिलती है। HfO_2 को कैलसियम या मेगनीशियम के साथ गरम करके भी यह धातु तैयार की जाती है। इसका द्रवणांक २५००°K, घनत्व १३·३१, परमाणुभार १७८·६, और परमाणु आयतन १३·४२ है। हैफनियम चमकदार धातु है, और धातु के सभी गुण इसमें हैं। यह ज़रकोनियम से अधिक भास्मिक है, पर थोरियम से कम।

यौगिक—इसके यौगिक ज़रकोनियम के यौगिकों से मिलते जुलते हैं। सभी यौगिकों में इसकी संयोज्यता ४ है। हैफनियम नाइट्रेट या हाइड्रौक्साइड को गरम करके हैफनियम **ऑक्साइड**, HfO_2, बनता है। हैफनियम लवण के विलयन में अमोनिया या कास्टिक सोडा का विलयन डालने पर हैफनियम **हाइड्रौक्साइड**, $Hf(OH)_4$, का अवक्षेप आता है। यह श्लिष (लुआबदार) है। हैफनियम ऑक्साइड को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड मे घोलने पर हैफनियम **सलफेट**, $Hf(SO\ )\ $, बनता है। यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के विलयन में हैफनियम ऑक्साइड, HfO_2, घोला जाय तो हैफनियम **फ्लोराइड**, $H\ HfOF_4 . 2H_2O$, बनता है। इसके विलयन में पोटैसियम या अमोनियम फ्लोराइड डालने पर द्विगुण फ्लोराइड, K_3HfF_7, और $(NH_4)_2 HfF_6$ बनते हैं। यह फ्लोराइड ज़रकोनियम के लवणों से मिलते जुलते हैं।

हैफनियम ऑक्साइड और कार्बन के मिश्रण पर क्लोरीन या सलफर एक-क्लोराइड प्रवाहित करने पर हैफनियम **क्लोराइड**, $HfCl_4$, बनता है। इसका पानी के संपर्क से उदविच्छेदन होने पर ऑक्सिक्लोराइड, $HfOCl_2 . 8H_2O$, बनता है। इसी प्रकार हैफनियम ऑक्साइड, कार्बन और ब्रोमीन के योग से हैफनियम **ब्रोमाइड**, $HfBr_4$, बनता है। यह सफेद पदार्थ है। विद्युत् भट्टी में हैफनियम ऑक्साइड और कार्बन को गरम करने पर हैफनियम **कार्बाइड**, HfC, बनता है। हैफनियम लवण के अम्लीय विलयन में फॉसफोरिक ऐसिड डालने पर हैफनियम फॉसफेट, $Hf(HPO\ )_2$ या $HfO_2(P_2O_5) . 2H_2O$, का अवक्षेप आता है।

थोरियम, Th

सन् १८१७ में बर्जीलियस ने गेडोलिनाइट अयस्क में एक पार्थिव पदार्थ की कल्पना की जिसका नाम उसने थोरिया रक्खा। सन् १८५१ में बर्गमेन (Bergmann) ने एक नये तत्त्व का नाम डोनेरियम रक्खा, और सन् १८६२ में बार (Bahr) ने एक तत्त्व का नाम वेसियम रक्खा। ये दोनों तत्त्व वही हैं जिन्हें हम थोरियम कहते हैं।

थोरियम का मुख्य अयस्क **थोराइट** (thorite), $ThSiO_4$, है, इसमें ६०% ThO_2 है। थोरियम ट्रावनकोर के **मोनेज़ाइट** (monazite), बालू में भी पाया जाता है। एक और अयस्क **थोरियेनाइट** (thorianite), है जिसमें ८०% थोरिया है। इन अयस्कों को हाइड्रोक्लोरिक या सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलते हैं, और हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा अन्य धातुयें पृथक् अवक्षिप्त कर देते हैं। और फिर कार्बोनेट, सलफेट या ऑक्ज़ेलेट विधियों से दुष्प्राप्य पार्थिव अलग करते हैं। विलयन में सोडियम फ़्लोसिलिकेट डाल कर थोरियम फ्लोसिलिकेट पृथक् किया जा सकता है। थोरियम कार्बोनेट दुष्प्राप्य पार्थिव तत्वों के कार्बोनेट की अपेक्षा अधिक विलेय है। थोरियम ऑक्ज़ेलेट अमोनियम ऑक्ज़ेलेट के साथ द्विगुण लवण बनाता है जो विलेय है, पर पार्थिवों के ये लवण अविलेय हैं, इस प्रकार के अन्तर के आधार पर थोरियम लवण दुष्प्राप्य पार्थिवों के लवणों से पृथक् किये जा सकते हैं।

निर्जल थोरियम क्लोराइड को बन्द नली में सोडियम के साथ गरम करने पर थोरियम धातु मिलती है। अन्य विधियों से शुद्ध धातु तैयार करना कठिन हो जाता है। ताजी शुद्ध थोरियम धातु सफेद होती है, पर हवा में यह धूसर रंग की हो जाती है। थोरियम चूर्ण का घनत्व ११ है। इसका द्रवणांक संभवतः १४५०° है। आपेक्षिक ताप ०.०२७८ है। यह मृदु धातु है।

हवा में गरम करने पर थोरियम जल उठता है। यह क्लोरीन, ब्रोमीन, आयोडीन और गन्धक में ४५०° के निकट जलता है। ६५०° के निकट यह नाइट्रोजन या हाइड्रोजन से संयुक्त होता है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में थोरियम धातु आसानी से घुल जाती है। पर हलके अम्लों में यह बहुत धीरे घुलती है, क्षारों का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। यह ऐल्यूमीनियम, ताँबा, निकेल आदि धातुओं के साथ मिश्रधातु बनाती है।

यौगिकों में थोरियम ज़रकोनियम के समान ४ संयोज्यता का है। बेरियम थोरेट, $BaThO_3$, यौगिक में यह अम्लीय है, पर अन्य यौगिकों में भस्मीय। इसके लवण उदविच्छेदित होकर अम्लीय विलयन देते हैं।

थोरियम के दो **ऑक्साइड** हैं, ThO_2 और Th_2O_7। इनमें द्विऑक्साइड ही मुख्य है। यह थोरियम नाइट्रेट, कार्बोनेट या हाइड्रौक्साइड को गरम करने पर बनता है। यह श्वेत चूर्ण है। थोरियम लवण के विलयन में अमोनिया और हाइड्रोजन परौक्साइड डालने पर थोरियम **परौक्साइड**, Th_2O_7, बनता है। यह अस्थायी है और ऑक्सीजन देकर **त्रिऑक्साइड**, ThO_3, देता है जो स्थायी ऑक्साइड है। थोरियम लवण के विलयन में अमोनिया छोड़ने पर **थोरियम हाइड्रौक्साइड**, $Th(OH)_4$, का श्लिष या लुआबदार अवक्षेप आता है।

थोरियम और नाइट्रोजन के योग से **थोरियम नाइट्राइड**, Th_3N_4, बनता है। यह थोरियम कार्बाइड और अमोनिया को साथ साथ गरम करने पर भी बनता है। यह श्याम-रक्त चूर्ण है, और गरम पानी के योग से अमोनिया और थोरिया देता है।

थोरियम ऑक्साइड या कार्बोनेट को हलके नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर **थोरियम नाइट्रेट** के मणिभ, $Th(NO_3)_4 . 12H_2O$, मिलते हैं। यह पिरिडिन, क्विनोलिन आदि यौगिकों के साथ संयुक्त यौगिक बनाता है।

थोरियम लवणों के विलयन में सोडियम या पौटैसियम फॉसफेट का विलयन डालने पर कई प्रकार के **थोरियम फॉसफेट**, जैसे $Th_3(PO\ )_4 . 4H_2O$, $Th.P_2O_7.2H_2O$, आदि बनते हैं।

३५०° पर थोरियम क्लोराइड या ब्रोमाइड के ऊपर हाइड्रोजन फ्लोराइड वाष्पें प्रवाहित करने पर निर्जल थोरियम फ्लोराइड, ThF_4, बनता है जो श्वेत चूर्ण है। यह हाइड्रोजन फ्लोराइड के आधिक्य में विलेय नहीं हैं। यह पोटैसियम फ्लोराइड के साथ द्विगुण लवण जैसे $K_2ThF_6.4H_2O$, बनाता है।

थोरियम ऑक्साइड को क्लोरीन या गन्धक एक-क्लोराइड के प्रवाह में गरम करने पर **थोरियम क्लोराइड**, $ThCl_4$, बनता है। थोरियम कार्बाइड और थोरियम के मिश्रण को क्लोरीन के प्रवाह में गरम करने पर भी बनता है। क्लोराइड के नीरंग मणिभ ७२०° पर ऊर्ध्वपतित होते हैं। इसके कई हाइड्रेट जैसे $ThCl\ .8H\ O$, या $ThCl_4 . 2H_2O$ पाये

गये हैं। निर्जल क्लोराइड अमोनिया के साथ योगजात यौगिक भी बनाता है।

थोरिया और कार्बन को बिजली की भट्टी में गरम करने पर **थोरियम कार्बाइड**, ThC_2, बनता है। थोरियम कार्बोनेट सोडियम कार्बोनेट के साथ द्विगुण कार्बोनेट, $3Na_2CO_3 . Th(CO_3)_2 . 12H_2O$, बनाता है।

थोरियम क्लोराड और सोडियम क्लोराइड के गरम मिश्रण पर हाइड्रोजन सलफाइड का योग करने पर **थोरियम सलफाइड**, ThS_2, बनता है। इसके मणिभ भूरे होते हैं। थोरियम के ऐसिड सलफेट, $Th(SO_4)_2 . H_2SO_4$ और भास्मिक सलफेट, $ThO_2 . SO_3$, पाये गये हैं, और थोरियम सलफेट, $Th(SO_4)_2$, भी पाया गया है।

प्रश्न

१. सिलिकन यौगिकों का विवरण दो। सिलिका से ये यौगिक कैसे बनाओगे? सिलिकन के कुछ यौगिकों की कार्बन यौगिकों से तुलना करो। (आगरा, १६४४)

२. बोरन और सिलिकन की समानतायें और भिन्नतायें बताओ। (नागपुर, १६४२)

३. बोरन और सिलिकन तत्त्वावस्था में कैसे प्राप्त करोगे? इनके भौतिक और रासायनिक गुण बताओ। (नागपुर, १६४५)

४. कार्बन के गुणों की सिलिकन के गुणों से तुलना करो। सिलिसिक ऐसिड, कार्बोरंडम, सिलिकन चतुःक्लोराइड, और हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड कैसे बनाओगे? (पंजाब, १६४३)

५. वंग (टिन) प्राप्त करने का मुख्य अयस्क क्या है? इससे वंग कैसे निकालते हैं? वंग पर (क) HCl, (ख) HNO_3, (ग) H_2SO_4 और (घ) पानी का क्या प्रभाव पड़ता है? (पँजाब १६२२)

६. स्टैनस क्लोराइड कैसे बनाओगे? इससे होने वाली अपचयन प्रतिक्रियाओं का उल्लेख करो।

७. अयस्क से वंग धातु कैसे बनाते हैं ? स्टैनिक और स्टैनस हाइड्रौक्साइड एवं क्लोराइड कैसे बनाओगे ? (दिल्ली, १६३२)

८. सीसा का धातुकर्म लिखो। साधारण सीसे में अपद्रव्य (impurity) क्या होते हैं ? इन्हें कैसे दूर करोगे ? सीसे की संचायक बैटरी में कौन सी रासायनिक प्रतिक्रियायें होती हैं ? (पंजाब, १९४४)

६. सफेदा (व्हाइट लेड) कैसे तैयार करोगे ? लेड ऐसीटेट कैसे व्यापारी मात्रा में तैयार करते हैं ?

१०. सीसे और कैलसियम के हाइड्राइड कैसे बनाते हैं ? इनकी आर्सेनिक, एंटीमनी, नाइट्रोजन आदि अधातुओं के हाइड्राइडों से तुलना करो। (नागपुर, १६४४)

अध्याय १६

पंचम समूह के तत्त्व (१)--नाइट्रोजन

आवर्त्त संविभाग के पंचम समूह में मुख्यतः ८ तत्त्व हैं, जिनमें से ३ तत्त्व वैनेडियम, नायोबियम (कौलम्बियम) और टैण्टेलम तो उपसमूह--क के हैं, ३ तत्त्व आर्सेनिक, एण्टीमनी और बिसमथ उपसमूह--ख के हैं, प्रथम दो तत्त्व नाइट्रोजन और फॉसफोरस हैं। शाखा का आरम्भ फॉसफोरस से होता है—

$$N—P\begin{cases} V — Nb — Ta & \text{क–उपसमूह} \\ — As — Sb — Bi. & \text{ख–उपसमूह} \end{cases}$$

वैनेडियम, नायोबियम और टैण्टेलम का विस्तृत विवरण इस पुस्तक में नहीं दिया जायगा। ये तत्त्व कम पाये जाते हैं, और इनका उपयोग भी कम है। ख-उपसमूह के तीनों तत्त्व आर्सेनिक, एण्टीमनी और बिसमथ हमारे परिचित तत्त्व हैं।

इस पंचम समूह का पहला तत्त्व नाइट्रोजन साधारण तापक्रम पर गैस है। चौथे समूह के कार्बन के अनन्तर पाँचवें, छठे और सातवें समूह के तीनों तत्त्व नाइट्रोजन, ऑक्सीजन और फ्लोरीन गैस हैं। यह आश्चर्य की बात है कि वायुमंडल में नाइट्रोजन और ऑक्सीजन साथ-साथ हैं, और आवर्त्त-संविभाग में ये दोनों भी पास पास पाँचवें और छठे समूह में हैं। फॉसफोरस नरम ठोस पदार्थ है, और बहुत शीघ्र वाष्पीभूत हो सकता है। इसकी स्थिति पाँचवें समूह में ठीक वैसी ही है जैसी छठे समूह में गन्धक की। आर्सेनिक भी अधातु है, पर एण्टीमनी में उपधातुता आरंभ होती है, और बिसमथ को हम धातु मान सकते हैं। उपसमूह--क के तत्त्व वैनेडियम, टैण्टेलम आदि में भी अधातुता स्पष्ट है, फिर भी कुछ यौगिक इनकी धातुता की ओर भी संकेत करते हैं।

तत्त्वों के भौतिक गुण—निम्न सारणी में हम इस समूह के तत्त्वों के भौतिक गुण देते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
७	नाइट्रोजन	N	१४·००८	०·००१२५, १·०२७(ठोस)	--२१०°	१९५·८°	—
१५	फॉसफोरस	P	३१·०२७	१·८३(पीला), २.२ (लाल)	४४·१	२८०·५	०·२०२
३३	आर्सेनिक	As	७४·९१	५·७२(काला) २·०(पीला)	८१४·५	६१५° ऊर्ध्वपातन	०·०८३
५१	एण्टीमनी	Sb	१२१·७७	६·६८४	६३०°	१४४०°	०·०५०८
८३	बिसमथ	Bi	२०९·००	९·७८	२७१	१४२०-१५६०°	०·०३०४
२३	वैनेडियम	V	५१·०	५·५	१६२०°	—	०·११५
४१	नायोबियम (कोलम्बियम)	Nb (Cb)	९२·९	८·४	१९५०°	३३००°	—
७३	टैण्टेलम	Ta	१८०·९	१६·६	२९९६°	५३००°	०·०३३३

इस सारणी को देखने से स्पष्ट हो जायगा कि नाइट्रोजन, और फॉसफोरस, एवं आर्सेनिक में अधातुता है। इनके घनत्व कम हैं, और आपेक्षिक ताप भी अधिक है, पर एण्टीमनी और बिसमथ में धातु के लक्षण स्पष्ट हैं। इनके आपेक्षिक ताप कम हैं। इस सारणी की दूसरी उल्लेखनीय बात यह है कि द्रवणांक और क्वथनांक आर्सेनिक तक तो बढ़ते हैं, पर फिर क्रमशः कम हो जाते हैं। बिसमथ एण्टीमनी की अपेक्षा कम तापक्रम पर ही गलता है।

क-उपसमूह में परमाणुभार ज्यों ज्यों बढ़ता है, द्रवणांक और क्वथनांक भी क्रमशः बढ़ते जाते हैं, पर आपेक्षिक ताप कम होता जाता है।

रासायनिक गुण—पाँचवें समूह के इन तत्त्वों की क्रियाशीलता निम्न बातों से स्पष्ट हो जायगी—

(१) नाइट्रोजन निष्क्रिय गैस है, और शीघ्र ही अन्य तत्त्वों से योग में नहीं आता है। यह मुक्त अवस्था में पाया जाता है। पर फॉसफोरस मुक्त अवस्था में नहीं मिल सकता। यह इतना क्रियाशील है, कि इसे पानी में रखना पड़ता है। नाइट्रोजन तो ऑक्सीजन के साथ हवा में अनन्त काल तक बिना संयुक्त हुये रह जाता है, पर फॉसफोरस हवा में जल उठता है। आर्सेनिक,

एंटीमनी और बिसमथ फॉसफोरस के समान क्रियाशील नहीं है, फिर भी ये अन्य तत्त्वों के साथ संयुक्त हो सकते हैं। प्रकृति में मुक्तावस्था में नहीं मिलते।

(२) नाइट्रोजन धातुओं के साथ नाइट्राइड बनाता है, सिलिकन और कार्बन के साथ भी नाइट्राइड और सायनोजन देता है। फॉसफोरस फॉसफाइड बनाते हैं। पर नाइट्राइड फॉसफॉइडों की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं। आर्सेनाइड और भी कम स्थायी हैं। एण्टीमनी और बिसमथ तो धातुओं के साथ मिश्रधातु देते हैं।

(३) हाइड्रोजन के योग से नाइट्रोजन स्थायी अमोनिया, NH_3, देता है। फॉसफीन, PH_3, और आर्सीन, $As H_3$, इसकी अपेक्षा कम स्थायी हैं, पर स्टिबीन, SbH_3, और भी कम। बिसमथ हाइड्राइड का अस्तित्व संदिग्ध है। नाइट्रोजन और फॉसफोरस के और भी कई हाइड्राइड बनते हैं जैसे N_2H_4, P_2H_4 आदि।

अमोनिया पानी के साथ अमोनियम हाइड्रौक्साइड, NH_4OH, नामक क्षार देती है। इसके यौगिक अमोनियम यौगिक कहलाते हैं जैसे NH_4Cl, पर फॉसफीन अति निर्बल क्षार, PH_4OH, देता है जिसके कुछ फॉसफोनियम यौगिक भी प्रसिद्ध हैं। पर दूसरे तत्त्वों के हाइड्राइड, AsH_3 और SbH , अम्लों से संयुक्त होकर आर्सोनियम आदि यौगिक नहीं देते।

(४) क्लोरीन के योग से नाइट्रोजन और फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और फॉसफोरस पंच-क्लोराइड भी [NCl_3, PCl_3, NCl_5 (?), PCl_5] देते हैं। इनके ऑक्सिक्लोराइड, $NOCl$, $POCl$, $NOCl_3$, $POCl_3$, भी ज्ञात हैं। आर्सेनिक का क्लोराइड भी ज्ञात है पर यह कम क्रियाशील है। इसका पंचक्लोराइड नहीं बनता (AsF_5 अवश्य बना है), एण्टीमनी के त्रि–और पंचक्लोराइड दोनों ज्ञात हैं। उदविच्छेदित होने पर ऑक्सिक्लोराइड, $SbOCl$, भी देते हैं। बिसमथ के त्रिक्लोराइड, $BiCl_3$ और ऑक्सिक्लोराइड, $BiOCl$, प्रसिद्ध हैं।

$$NCl_3 + 3HOH = NH_3 + HOCl$$

$$\left.\begin{array}{l} PCl_3 + HOH = POCl\ (?) + 2HCl \\ POCl + 2HOH = H_3PO_3 + HCl \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} PCl_5 + HOH = POCl_3 + 2HCl \\ POCl_3 + 3HOH = H_3PO\ + 3HCl \end{array}\right\}$$

$$AsCl_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3HCl$$

$$SbCl_3 + HOH = SbOCl + 2HCl$$

$$BiCl_3 + HOH = BiOCl + 2HCl$$

नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड के उदविच्छेदन से अमोनिया मिलती है, पर अन्यों के उदविच्छेदन से फॉसफोरस ऐसिड और आर्सीनियस ऐसिड मिलते हैं। एंटीमनी और बिसमथ के सफेद ऑक्सिक्लोराइड अवक्षिप्त हो जाते हैं।

(५) नाइट्रोजन का एक सलफाइड, N_4S_4, ज्ञात है, पर यह प्रसिद्ध नहीं है। फॉसफोरस के कई सलफाइड, P_2S_5, P_4S_7 और P_4S_3, ज्ञात हैं, जिनमें पंच सलफाइड P_2S_5, अधिक प्रसिद्ध है। आर्सेनिक के भी तीन सलफाइड, As_2S_2 (रिअल्गर), As_2S_3 (ऑर्पिमेंट) और As_2S_5 प्रसिद्ध हैं। ये प्रकृति में भी पाये जाते हैं और लवणों के विलयनों में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके भी बनाये जा सकते हैं। एण्टीमनी के दो सलफाइड Sb_2S_3 और Sb_2S_5, भी आर्सेनिक के सलफाइडों के साथ अवक्षिप्त होते हैं। बिसमथ का एक ही सलफाइड, Bi_2S_3, प्रसिद्ध है जो काले रंग का है, और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बनाया जा सकता है।

(६) नाइट्रोजन से नाइट्रेट, फॉसफोरस से फॉसफेट, आर्सेनिक से आर्सेनेट और एण्टीमनी से कुछ एण्टीमनेट प्रसिद्ध हैं। बिसमथ से इस प्रकार बिसमुथेट बहुत ही कम बनते हैं। बिसमथ के लवण—कार्बोनेट, सलफेट, नाइट्रेट आदि प्रसिद्ध हैं, पर अन्य तत्त्वों के ऐसे लवण नहीं बनते।

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु उपक्रम—हम यहाँ पाँचवें समूह के तत्त्वों का ऋणाणु उपक्रम देते हैं। क—उप समूह के तत्त्वों का अलग दिया जायगा और शेष का एक साथ।

N—नाइट्रोजन (७)—$1s^2. 2s^2. 2p^3.$

P—फॉसफोरस (१५)—$1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^3.$

As—आर्सेनिक (३३)—$1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 3d^{10}. 4s^2. 4p^3$

Sb—एण्टीमनी (५१)—$1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 3d^{10}. 4s^2.$
$4p^6. 4d^{10}. 5s^2. 5p^3.$

Bi—बिसमथ (८३)—$1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 3d^{10}. 4s^2.$
$4p^6. 4d^{10}. 4f^{14}. 5s^2. 5p^6. 5d^{10}.$
$6s^2. 6p^3.$

इस उपक्रम से यह स्पष्ट है, कि इन सब तत्त्वों के बाह्यतम कक्ष में s^2p^3 ऋणाणु हैं। इसलिए इनकी संयोज्यता अधिक से अधिक ५ है। कभी कभी संयोज्यता केवल p^3 ऋणाणुओं के कारण होती है, अतः संयोज्यता ३ हो जाती है। नाइट्रोजन में बाह्यतम कक्ष के पहले का कक्ष

($1s^2$) पूर्णतः संतृप्त है, और फॉसफोरस में भी ऐसा ही है ($2s^2 \cdot 2p^6$), आर्सेनिक में भी ($3s^2 . 3p^6 . 3d^{10}$) संतृप्त है। पर एण्टीमनी और बिसमथ में बाह्यतम कक्ष से पहले के कक्ष ($4s^2 . 4p^6 . 4d^{10}$ एण्टीमनी में, और $5s^2 . 5p^6 . 5d^{10}$. बिसमथ में) संतृप्त नहीं हैं। इनमें अभी और ऋणाणु आ सकते हैं। इसी कारण एण्टीमनी और बिसमथ के गुण फॉसफोरस और आर्सेनिक से भिन्न हैं।

क—उपसमूह के तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम निम्न प्रकार है—

V—वेनेडियम (२३)—$1s^2 . 2s^2 . 2p^6 . 3s^2 . 3p^6 . 3d^3 . 4s^2$.

Nb—नायोबियम (४१)—$1s^2 . 2s^2 . 2p^6 . 3s^2 . 3p^6 . 3d^{10} . 4s^2 . 4p^6 . 4d^4 . 5s^1$.

Ta—टैण्टेलम (७३)—$1s^2 . 2s^2 . 2p^6 . 3s^2 . 3p^6 . 3d^{10} . 4s^2 . 4p^6 . 4d^{10} . 4f^{14} . 5s^2 . 5p^6 . 5d^3 . 6s^2$.

वैनेडियम और टैण्टेलम के बाह्यतम कक्ष पर २ ऋणाणु s^2 स्थिति के हैं। इसी कक्ष के पूर्व वाली कक्षा पर $s^2p^6\ d^3$ स्थिति है जिसमें उपकक्ष d भी संतृप्त नहीं है। इस दृष्टि से ये तत्त्व ख समूह के तत्त्वों से भिन्न हैं। नायोबियम में थोड़ी सी भिन्नता है।

नाइट्रोजन, N

[Nitrogen]

नाइट्रोजन हवा में बहुत पाया जाता है। हवा का आयतन की दृष्टि से ७८·०६ प्रतिशत और भार की दृष्टि से ७५·५ प्रतिशत भाग नाइट्रोजन है। सन् १७७२ में रथरफॉर्ड (D. Rutherford) ने हवा से ऑक्सीजन अलग कर के नाइट्रोजन पाया था। उसने हवा में फॉसफोरस या कोयला जला कर ऑक्सीजन अलग किया। जलने पर जो गैसें बनीं उन्हें क्षारों के विलयनों में घोला गया। लेव्वाज़ियें (Lavoisier) ने यह बताया कि यह नाइट्रोजन एक तत्त्व है। वस्तुतः इस तत्त्व का नाम उसने अज़ोट (azote) रक्खा था जिसका अर्थ निर्जीवन है (अ = नहीं, ज़ोइ = जीवन)। सन् १८२३ में चैपटल (Chaptal) ने इसका नाम नाइट्रोजन दिया।

नाइट्रोजन के प्रकृति में अनेक यौगिक प्रसिद्ध हैं, जैसे नाइट्रेट (शोरा), अमोनियम यौगिक, प्रोटीन पदार्थ (वनस्पति और जन्तु जगत् में)। वनस्प-

तियाँ हवा के नाइट्रोजन को सीधा नहीं ले सकती हैं। हम लोग भी हवा से सीधा नाइट्रोजन नहीं ले सकते। साँस से जो नाइट्रोजन शरीर में जाता है, वह वैसे का वैसा ही बाहर निकल आता है। हमें नाइट्रोजन वनस्पतियों से प्राप्त होता है, और वनस्पतियों को भूमि से। भूमि में नाइट्रिकारक (nitrifying) जीवाणु होते हैं। ये अमोनियम यौगिकों को जो खाद या कार्बनिक पदार्थों के सड़ने पर बनते हैं, नाइट्रेटों में परिणत करते रहते हैं। साथ ही साथ भूमि में कुछ **वि-नाइट्रिकारक** (denitrifying) जीवाणु भी होते हैं। ये नाइट्रोजनिक यौगिकों को विभाजित करते रहते हैं, और इनके विभाजन पर जो नाइट्रोजन बनता है, वह वायुमंडल में फिर चला जाता है। इन वि-नाइट्रिकारक जीवाणुओं के कारण भूमि के नाइट्रोजन यौगिक सदा कम होते रहते हैं। इसीलिये यह आवश्यकता पड़ती है कि बाहर से ज़मीन को खाद दी जाय, अर्थात् इस प्रकार कम हुए नाइट्रोजन की पूर्त्ति की जाय।

नाइट्रोजन की पूर्त्ति के दो उपाय हैं। (१) बरसात में जब बिजली कड़कती है, तो ऊपर की हवा का कुछ नाइट्रोजन वहीं के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर नाइट्रिक ऑक्साइड, NO, बनाता है, और अन्य भी ऑक्साइड बनते हैं।

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

ये पानी में घुल कर जमीन पर आ जाते हैं। ज़मीन के क्षारों से मिल कर ये नाइट्रेट बनाते हैं। इन नाइट्रेटों का उपयोग पौधे करते हैं।

(२) कुछ पौधे (लेगुमिनस) ऐसे भी हैं जिनकी जड़ों की गाँठों में कुछ जीवाणु ऐसे होते हैं, जो हवा से नाइट्रोजन सीधा ले सकते हैं। ये नाइट्रोजन को लेकर प्रोटीन में परिणत करते हैं, जो पौधों के काम आता है।

बहुत सा मूल्यवान नाइट्रोजन मल-मूत्र के रूप में नदी-नालों में बह कर अन्त में समुद्र में पहुँच जाता है। इस प्रकार हमारी ज़मीन हमेशा कमज़ोर होती रहती है। अतः इस बात की आवश्यकता पड़ती है, कि हम खेतों को बाहर से खाद देते रहें जिससे नाइट्रोजन के अभाव की पूर्ति होती रहे। यह खाद प्राकृतिक और कृत्रिम दो प्रकार की होती है। प्राकृतिक खाद तो गोबर, पत्ती, खून, कूड़ा-कचड़ा आदि से तैयार होती है। कृत्रिम खाद में रसायनशाला में तैयार यौगिकों का प्रयोग किया जाता है। इनमें शोरा ($NaNO_3$ और KNO_3), अमोनियम लवण, सायनेमाइड आदि उल्लेखनीय हैं।

नाइट्रोजन चक्र

चित्र ८९—वायु से नाइट्रोजन

नाइट्रोजन बनाने की विधियाँ—(१) हवामें नाइट्रोजन के साथ ऑक्सीजन (२३·२१° भार से), और १·३% आर्गन है। थोड़ा सा कार्बन द्विऑक्साइड भी रहता है। यदि पायरोगैलोल और क्षार के विलयन में होकर हवा प्रवाहित करें, तो ऑक्सीजन और कार्बन द्विऑक्साइड विलयन में घुल जायंगे और नाइट्रोजन बच रहेगा। इसमें १·३ % के लगभग आर्गन भी रहेगा।

(२) हवा से नाइट्रोजन प्राप्त करने की दूसरी विधि यह है—पहले कास्टिक पोटाश के विलयन में इसे बुदबुदा कर इसका कार्बन द्विऑक्साइड अलग कर लो और फिर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में बुदबुदा कर पानी अलग कर लो। अब इसे रक्ततप्त ताँबे या लोहे के चूर्ण पर प्रवाहित करो। ऐसा करने पर ऑक्सीजन ताँबे या लोहे से संयुक्त

होकर क्यूप्रिक या फेरिक ऑक्साइड बनावेगा, शुद्ध नाइट्रोजन बचा रहेगा (आर्गन इसमें भी रहता है)।

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$
$$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3.$$

(३) हवा और हाइड्रोजन के मिश्रण में आग लगा दी जाय, तो हवा का ऑक्सीजन हाइड्रोजन से संयुक्त होकर पानी बनावेगा। नाइट्रोजन शेष रह जायगा।

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

(४) बन्द बर्त्तन में यदि फॉसफोरस जलाया जाय तो यह ऑक्सीजन से संयुक्त होकर फॉसफोरस पंचौक्साइड देगा। इसका धूम पानी में बहुत विलेय है, अतः फॉसफोरिक ऐसिड के रूप में इसे घोल लेने पर हवा का नाइट्रोजन शेष रह जावेगा।

(५) यदि सम्पूर्ण हवा को द्रवीभूत किया जाय और फिर द्रव हवा का आंशिक वाष्पीकरण करें, तो ऑक्सीजन और नाइट्रोजन अलग अलग तापक्रमों पर उड़ेंगे, द्रव नाइट्रोजन का क्वथनांक—१९५° है, और द्रव ऑक्सीजन का—१८२·५°। इस विधि से ९९·५ प्रतिशत शुद्ध नाइट्रोजन प्राप्त किया जा सकता है।

रासायनिक विधियाँ—(१) अमोनिया या अमोनियम यौगिकों के उपचयन से नाइट्रोजन प्राप्त होता है। सबसे सरल विधि तो अमोनियम क्लोराइड और सोडियम नाइट्राइट के मिश्रण को गरम करने की है। विनिमय से जो अमोनियम नाइट्राइट बनता है, वह गरम करने पर विभाजित हो जाता है—

$$NH_4Cl + NaNO_2 \rightleftharpoons NH_4NO_2 + NaCl$$
$$NH_4NO_2 = N_2 \uparrow + 2H_2O$$

(२) अमोनियम द्विक्रोमेट को गरम करने पर ज़ोरों से प्रतिक्रिया होती है और नाइट्रोजन निकलता है—

$$(NH_4)_2 Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2 \uparrow$$

(३) यदि क्लोरीन गैस सान्द्र अमोनिया के विलयन में होकर प्रवाहित की जाय तो नाइट्रोजन बनता है—

$$8NH_3+3Cl_2 = 6NH_4Cl+N_2 \uparrow$$

यह आवश्यक है कि अमोनिया आधिक्य में हो, नहीं तो नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड, NCl_3, बन जावेगा।

(४) ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण) भी अमोनिया का शीघ्र उपचयन करता है। गरम करने पर नाइट्रोजन निकलता है।

$$3CaOCl_2 + 2NH_3 = N_2 \uparrow + 3H^2O + 3CaCl_2$$

(५) शुद्ध नाइट्रोजन नाइट्रिक ऑक्साइड और अमोनिया के योग से बनता है। ताँबे और नाइट्रिक ऐसिड को गरम करके जो नाइट्रिक ऑक्साइड बना, उसे अमोनिया के विलयन में प्रवाहित करना चाहिये—

$$6NO+4NH_3 = 6H_2O+5N_2 \uparrow$$

इस प्रकार बनी गैस को क्रमशः हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में, गलाये हुये पोटाश में, सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में और अन्त में रक्ततप्त ताँबे की जाली पर प्रवाहित करके शुद्ध कर लिया जाता है।

(६) सोडियम ऐज़ाइड को गरम करके भी अतिशुद्ध नाइट्रोजन बनता है—

$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2 \uparrow$$

नाइट्रोजन के गुण—यह नीरंग, निःस्वाद और निर्गन्ध गैस है। यह न तो श्वास में सहायक है, और न वस्तुओं के जलने में, पर यह विषैली नहीं है। यह चूने के पानी को भी धुंधला नहीं करती, यह पानी में बहुत ही कम विलेय है, और लिटमस पर इसका प्रभाव नहीं होता। इसका चरम तापक्रम (critical temp.)—१४७·१३°, और चरम दाब ३३·४६ वायु मंडल है। द्रव नाइट्रोजन नीरंग होता है, क्वथनांक—१६५·८१°, घनत्व ०·८०४२। इसे वेगपूर्वक उड़ा देने पर ठोस नाइट्रोजन मिलता है जो बर्फ का सा होता है। इसका द्रवणांक—२१२·५°। ८६ mm दाब है। शुद्ध नाइट्रोजन गैस का घनत्व १·२५०७ ग्राम प्रति लीटर है। वायुमंडल से प्राप्त नाइट्रोजन ०·४८ प्रतिशत अधिक भारी है क्योंकि इसमें आर्गन आदि अन्य गैसें भी हैं।

नाइट्रोजन निष्क्रिय गैस है, पर फिर भी यह ऑक्सीजन, हाइड्रोजन, बोरन, सिलिकन, टंग्सटन, टाइटेनियम, मैंगनीज़, वेनेडियम, कैलसियम,

बेरियम, मेगनीशियम और लीथियम से संयुक्त हो जाता है। यह क्षार या बेराइटा की उपस्थिति में कार्बन से संयुक्त होकर सायनाइड, जैसे $NaCN$, बनाता है। नाइट्रोजन और धातुओं के योग से जो यौगिक बनते हैं उन्हें **नाइट्राइड** कहते हैं।—AlN, Mg_3N_2, Ca_3N_2, Li_3N। इन यौगिकों में नाइट्रोजन की संयोज्यता + ३ है—

$$Mg\begin{cases} N=Mg \\ \\ N=Mg \end{cases} \qquad N\begin{cases} Li \\ Li \\ Li \end{cases} \qquad Al\equiv N$$

इसमें से कुछ नाइट्राइड तो धातु को नाइट्रोजन में गरम करने पर ही बनते हैं, जैसे नाइट्रोजन में मेगनीशियम जला कर, पर कुछ अन्य विधियों से बनाये जाते हैं।

रक्ततप्त कैलसियम कार्बाइड और नाइट्रोजन के योग से कैलसियम सायनेमाइड, $CaCN_2$, बनता है—

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

सक्रिय नाइट्रोजन (Active Nitrogen)—अनेक अन्वेषकों ने इस बात का निरीक्षण किया था कि यदि कम दाब पर के नाइट्रोजन में आवेश बेठन (induction coil) से विसर्ग (discharge) प्रवाहित किया जाय तो कभी कभी एक चमकदार पीली आभा दिखायी देती है। विसर्ग बन्द कर देने पर भी यह आभा कुछ देर तक बनी रहती है। सन् १९११ में स्ट्रट (Strutt) ने इस आभा की विस्तृत गवेषणा की। उसने यह देखा कि नाइट्रोजन इस स्थिति में विशेष क्रियावान हो जाता है। साधारण नाइट्रोजन से जो प्रतिक्रियायें नहीं हो सकतीं, उनमें से अनेक इस नाइट्रोजन से होने लगती हैं। इस नाइट्रोजन का नाम सक्रिय नाइट्रोजन (active nitrogen) रक्खा गया है।

इसे बनाने के लिये एक लम्बी शून्य नली ली जाती है जिसमें एक गोलनुमा पात्र भी संयुक्त रहता है। यह नली आगे के सिरे पर शून्यक पम्प से भी संयुक्त रहती है। हलके दाब पर शुद्ध नाइट्रोजन इस नली में होकर प्रवाहित किया जाता है। लीडन जार बैटरी से शून्य नली में विसर्ग प्रवाहित करते हैं। जब दाब काफी कम होता है, जैसे ही नाइट्रोजन गोलनुमा पात्र में पहुँचता है, यह पीला चमकता भँवरदार बादल सा प्रतीत होता है। यह सक्रिय नाइट्रोजन है।

सक्रिय नाइट्रोजन की आयु कुछ क्षणों की ही होती है अतः इसे बेलनों में भरा नहीं जा सकता। इससे जो भी प्रतिक्रियायें करनी हों वे गोलनुमा बर्तन में हो की जानी चाहिये, जिस समय इसमें से सक्रिय नाइट्रोजन आ रहा है।

गरम करने पर सक्रिय नाइट्रोजन की आभा मिट जाती है पर द्रव वायु से ठंढा करने पर यह आभा बढ़ जाती है। कुछ लोगों की धारणा है कि यह आभा सक्रिय नाइट्रोजन के कारण नहीं बल्कि ऑक्सीजन के सूक्ष्म अंश के कारण है। यदि नाइट्रोजन को तप्त ताँबे पर प्रवाहित करके शून्य नली में प्रवाहित किया जाय तो आभा नहीं आती, पर यदि इसमें थोड़ा सा भी ऑक्सीजन मिला दिया जाय तो फिर प्रकट होने लगती है।

सक्रिय नाइट्रोजन की आभा को यदि स्पैक्ट्रोस्कोप में देखा जाय तो सके चित्र में हरी, पीली और लाल पट्टियाँ दिखायी देंगी।

यदि नाइट्रोजन में थोड़ी सी पारे की भाप मिली हो तो आभा मन्दी पड़ जाती है, पर यदि थोड़ा सा ऑक्सीजन मिला कर पारे का उपचयन कर दिया जाय तो आभा फिर पूर्ववत् हो जाती है। सम्भवतः आभा ऑक्सीजन के न रहने पर इसीलिये प्रत्यक्ष नहीं होती कि शून्यक पम्प से पारे की थोड़ी सी भापें नाइट्रोजन में मिल जाती हैं। यह आभा वस्तुतः सक्रिय नाइट्रोजन की ही है, ऑक्सीजन के कारण नहीं।

सक्रिय नाइट्रोजन में गरम करने पर आयोडीन, गन्धक और सोडियम विस्फुरण (phosphorescence) देते हैं। पारा इस नाइट्रोजन के योग से नाइट्राइड देता है, कार्बनिक पदार्थ प्रतिक्रिया करके सायनाइड देते हैं। ऑक्सीजन, मेथेन, एथिलीन, कार्बन द्विऑक्साइड, हाइड्रोजन सलफाइड आदि अपद्रव्य इस आभा के बनने में सहायक होते हैं।

लेविस (Lewis) ने देखा कि सक्रिय नाइट्रोजन के योग से यूरेनियम नाइट्रेट, ज़िंक सलफाइड और पार्थिव क्षारों के क्लोराइडों में हरा या नील-हरा विस्फुरण पैदा हो जाता है। पर सोडियम आदि क्षार तत्त्वों के हैलाइडों में विस्फुरण नहीं होता। ऐल्यूमीनियम क्लोराइड विस्फुरण देता है, पर ब्रोमाइड नहीं। लीथियम और बेरीलियम भी आभा देते हैं, पर द्वितीय समूह के तत्त्वों के सलफाइड और ऑक्साइड आभा नहीं देते।

आयोडीन वाष्पों के योग से सक्रिय नाइट्रोजन चमकीली नीली ज्वाला

देता है और गन्धक वाष्प के योग से हलकी नीली। सलफर क्लोराइड और सक्रिय नाइट्रोजन की प्रतिक्रिया से पीला नाइट्रोजन सलफाइड बनता है। और कार्बन द्विसलफाइड के योग से नीला नाइट्रोजन सलफाइड (NS)x

$$xCS_2 + xN = (NS)x + (CS)x$$

हाइड्रोकार्बनों के योग से सक्रिय नाइट्रोजन हाइड्रोसायनिक ऐसिड देता है—

$$C_2H_2 + 2N = 2HCN$$

नाइट्रिक ऑक्साइड के योग से हरित-पीली ज्वाला निकलती है और नाइट्रोजन परौक्साइड बनता है—

$$2NO + N = NO_2 + N_2$$

यदि पीले फॉसफोरस को सक्रिय नाइट्रोजन के सम्पर्क में लाया जाय तो यह लाल फॉसफोरस हो जाता है।

निम्न धातुयें सक्रिय नाइट्रोजन के योग से नाइट्राइड बनाती हैं—पारा, जस्ता, कैडमियम और सोडियम। स्टैनिक क्लोराइड के साथ वंग नाइट्राइड बनता है।

सक्रिय नाइट्रोजन क्या है ?—(१) स्ट्रट (Strutt) की धारणा के अनुसार साधारण नाइट्रोजन और सक्रिय नाइट्रोजन में वही सम्बन्ध है जो ऑक्सीजन और ओज़ोन में, पर सक्रिय नाइट्रोजन साधारण नाइट्रोजन का बहुरूपी रूपान्तर नहीं है। सम्भवतः यह परमाणविक नाइट्रोजन हो—$N_2 \rightleftharpoons 2N$। विद्युत् विसर्ग के योग से नाइट्रोजन अणु परमाणुओं में परिणत हो जाते हैं, और ये परमाणु अधिक क्रियाशील होते हैं।

(२) डूफू (Duffieux) का कहना है कि नाइट्रोजन परमाणु जब आयनीकृत हो जाते हैं, तो सक्रिय नाइट्रोजन मिलता है—

$$N \rightleftharpoons N^+ + \text{ऋ}$$

(३) धार (Dhar) के मतानुसार विद्युत् विसर्ग के समय नाइट्रोजन अणु ही कुछ शक्ति और लेकर उच्चतर तल का सक्रिय अणु बन जाता है। यह फिर जब अपने मूल तल पर आता है, उस समय यह शक्ति विसर्जित होती है—

$$N_2 + \text{शक्ति} \rightleftharpoons N^*_2$$

इस प्रकार सक्रिय नाइट्रोजन में नाइट्रोजन अणु का न तो परमाणु बनता है और न आयन। जिस समय मूल तल पर लौटते समय शक्ति का विसर्जन होता है, नाइट्रोजन अणुओं में आभा प्रकट हो जाती है।

(४) सहा (Saha) के विचारानुसार सक्रिय नाइट्रोजन में नाइट्रोजन के मित-स्थायी (metastable) अणु हैं जिनमें ८.५ वोल्ट शक्ति है।

N_2 + ८.५ वोल्ट = N_2 (मितस्थायी)।

सहा और सूर ने सक्रिय नाइट्रोजन की रश्मिपट्टियों का निरीक्षण करके स्पष्ट किया कि इनमें न आयनीकृत नाइट्रोजन अणु (N_2^+) नहीं है, पर अनायनित नाइट्रोजन अणु (N_2) अवश्य है। स्ट्रट ने भी बाद को इन धारणाओं की पुष्टि की। सक्रिय नाइट्रोजन में शक्ति मात्रा २६·३९ किलो-केलॉरी प्रति अणु है। पर इसे परमाणुओं में परिणत करने के लिये ३००-४०० किलोकेलॉरी शक्ति की आवश्यकता है। स्ट्रट और फाउलर (Fowler) ने यह भी दिखाया कि यदि इतना प्रबल विद्युत् विसर्ग नाइट्रोजन में प्रवाहित किया जाय कि जो नाइट्रोजन अणुओं को परमाणुओं में परिणत कर सके, तो उस समय सक्रिय नाइट्रोजन की आभा नहीं मिलती।

अतः धार और सहा की धारणा के अनुसार से यह नाइट्रोजन मितस्थायी स्थिति का शक्तियुक्त नाइट्रोजन अणु ही है।

नाइट्रोजन का परमाणुभार—नाइट्रोजन के एक अणु में २ परमाणु हैं। यह इस बात से स्पष्ट है कि जब २ आयतन अमोनिया क्लोरीन या ऑक्सीजन के साथ विस्फुटित किये जाते हैं तो एक आयतन नाइट्रोजन बनता है—

$$2NH_3 + 3O = N_2 + 3H_2O$$
२ आयतन   १ आयतन

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

नाइट्रोजन गैस के स्थिर दाब पर के आपेक्षिक ताप और स्थिर आयतन पर के आपेक्षिक ताप की निष्पत्ति (C_p/C_v) ०° पर १·४०८ है। यह भी सिद्ध करती है कि इस गैस के अणु द्विपरमाणुक (diatomic) हैं। शुद्ध नाइट्रोजन गैस का वाष्पघनत्व १४ है और इस लिये अणुभार २८ है। इस आधार पर भी इसका परमाणुभार १४ निकलता है। नाइट्रोजन के अन्य वाष्पशील यौगिकों के वाष्पघनत्व के आधार पर भी परमाणुभार इतना ही है। नाइट्रोजन के ऑक्साइड में कितनी मात्रा नाइट्रोजन की है, यह बात भी जान कर यही सिद्ध होता है। यदि बन्द बर्तन में नियत मात्रा N_2O की ले कर तौले हुये लोहे के तार में बिजली प्रवाहित करके गरम किया जाय और फिर यह निकाला जाय कि लोहे के तार के भार में कितनी वृद्धि हुई, तो मालूम हो जायगा कि N_2O की उक्त मात्रा में कितना ऑक्सीजन है—

$$4N_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 4N_2$$

५·६२६६ ग्राम नाइट्रस ऑक्साइड ने लोहे के तार में २·०४५४ ग्राम की वृद्धि की।

$$\frac{N_2O}{O} = \frac{५·३२६६}{२·०४५४}$$

यदि नाइट्रोजन का परमाणुभार य हो तो $\frac{२ य + १६}{१६} = \frac{५·६२६६}{२·०४५४}$

∴ य = १४·००८

रिचार्ड्‌स के इस प्रकार के प्रयोगों से स्पष्ट हो गया कि नाइट्रोजन का परमाणुभार १४·००८ है।

नाइट्रोजन के हाइड्राइड—नाइट्रोजन के तीन हाइड्राइड उल्लेखनीय हैं—

(१) अमोनिया—NH_3

(२) हाइड्रेज़ीन—N_2H_4

(एज़ोइमाइड)

(३) हाइड्रेज़ोइक ऐसिड—N_3H

इनके अतिरिक्त कार्बनिक यौगिकों में N_2H_2 (द्विइमाइड) और N_4H_4 (बुज़ीलीन) भी पाये गये हैं।

अमोनिया (Ammonia)—चूना और नौसादर को गरम करके अमोनिया प्राप्त करना बहुत दिनों से लोगों को ज्ञात रहा है। प्रीस्टले (Priestley) ने यह गैस शुद्ध रूप में पारे के ऊपर इकट्ठा की। कार्बनिक पदार्थों के सड़ने पर अमोनिया पैदा होती है। यदि मूत्र थोड़ी देर रक्खा रहे तो उसमें से भी अमोनिया की गन्ध निकलती है। मूत्र में पहले यूरिआ बनता है जो जीवाणुओं की प्रतिक्रिया से अमोनियम कार्बोनेट में परिणत हो जाता है। यह पानी द्वारा उदविच्छेदित होकर अमोनिया देता है—

$$CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{H2O} 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

यूरिआ अमोनियम कार्बोनेट

घोड़ों के अस्तबलों में भी इसी की गन्ध आती है।

प्रयोगशाला में अमोनिया अमोनियम लवणों और क्षारों के प्रयोग से बनायी जाती है—

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$$

$$2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

अमोनिया वायु मंडल में थोड़ी बहुत सदा रहती है, क्योंकि भूमि पर कार्बनिक पदार्थों की सड़न से यह बन कर ऊपर जाती है। कोयला, सींघ, खुर, हड्डियों आदि पदार्थों के विच्छेदक स्रवण पर भी यह बनती है। यदि इन पदार्थों में सोडा-लाइम (बरी का चूना और कास्टिक सोडा का मिश्रण) स्रवण करने से पूर्व मिला लिया जाय तो और अधिक अमोनिया निकलेगी।

सन् १८४० में रेन्यो (Regnault) ने देखा कि यदि नाइट्रोजन और हाइड्रोजन गैसों के मिश्रण में विद्युत् चिनगारी प्रवाहित की जाय, तो दोनों तत्त्व संयुक्त होकर अमोनिया बनाते हैं—

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

९४% ६

सन् १८६४ में डेविल (Deville) ने भी इसका समर्थन किया। यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। साम्यता उस समय स्थापित हो जाती है जब अमोनिया ६% होती है, और ९४% दोनों तत्त्वों का मिश्रण होता है।

हाबर विधि (Haber's Process)—सन् १९०५ में जर्मन देश के विख्यात वैज्ञानिक हाबर (Haber) ने नाइट्रोजन और हाइड्रोजन के योग से अमोनिया बनने की प्रतिक्रिया का गम्भीर अध्ययन किया।

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + \text{१८०००} \text{ केलॉरी}$$

१ आय. ३ आय. २आय.

क्योंकि १ आयतन नाइट्रोजन और आयतन हाइड्रोजन के मिश्रण से केवल २ आयतन अमोनिया बनती है (अर्थात् प्रतिक्रिया में आयतन का संकोचन होता है), अतः यह स्पष्ट है कि गैसों का दाब बढ़ाने पर अमोनिया अधिक बनेगी (साम्यता अमोनिया की अधिक मात्रा पर स्थापित होगी)।

उपर्युक्त प्रतिक्रिया में ताप का विसर्जन होता है, अतः ले-शेटलिए और ब्रौन (Le-Chatelier and Braun) के सिद्धान्त के अनुसार ज्यों ज्यों तापक्रम बढ़ेगा, अमोनिया की मात्रा कम होती जायगी। पर यह देखा गया है कि यदि तापक्रम बहुत ऊँचा रक्खा जाय (१०००° से ऊपर) तो प्रतिक्रिया में ताप का शोषण होता है, अतः इस अवस्था में यदि तापक्रम बढ़ाया जाय तो अधिक अमोनिया बनेगी। यही बात है कि बिजली की चिनगारी के योग से नाइट्रोजन हाइड्रोजन के संयुक्त होकर अमोनिया देता है।

व्यापारिक मात्रा में नाइट्रोजन और हाइड्रोजन के योग से काफी अमोनिया बनने के लिये तीन बातों की आवश्यकता है। (१) जितना कम तापक्रम रक्खा जा सके उतना अच्छा है, (२) दाब जितना अधिक हो उतना ही अच्छा है, (३) उचित उत्प्रेरकों से सहायता ली जाय।

बहुधा बहुत शुद्ध नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का मिश्रण १००-२०० वायु मंडल दाब पर लिया जाता है। क्लौड (Claude) की विधि में १००० वायु मंडल तक दाब रखते हैं। उत्प्रेरक बहुधा लोहा होता है, जिसे मॉलिबडीनम के समान उत्तेजकों (promoters) द्वारा और क्रियाशील बनाया जाता है। अमोनिया जैसे ही बनती है, ठंढा करके दूसरे स्थल पर द्रवीभूत कर ली जाती है, अथवा इसे पानी में घोल लिया जाता है।

निम्न सारणी में दाब और तापक्रम का प्रभाव दिखाया गया है—

तापक्रम	१	१०	१००	२००	३००	१००० वायुमंडल दाब
४००°	—	३.८५	२५	—	४७	८०
५००°	—	१.२	१०.६	—	२६.४	५७.५
५५०°	२.०७७	—	६.८	११.९	—	
६००°	—	०.५	४.५	—	१४	३१.५
६५०°	०.०३२	—	३.०२	५.७१	—	—
७००°	—	०.२३	२.२	—	७.३	१३
७५०°	०.०१६	—	१.५४	२.६६	—	—
८५०°	०.००६	—	०.८७४	१.६८	—	—
९५०°	०.००५	—	०.५४२	१.०७	—	—

इस सारणी में अमोनिया की प्रतिशतता आयतन की दृष्टि से दिखायी गयी है। सन् १९१० में हाबर की विधि का उपयोग जर्मनी की बौडिश कंपनी (Baudische) ने आरंभ किया। सन् १९१६ से ५००,००० टन अमोनियम सलफेट इस विधि से बनाया गया। इस प्रतिक्रिया में क्रोमइस्पात अथवा यूरेनियम भी अच्छे उत्प्रेरक सिद्ध हुये हैं। हाइड्रोजन बहुधा जल-गैस (water gas) से (अर्थात् तप्त कोयले पर पानी की भाप प्रवाहित करके) प्राप्त किया जाता है और द्रव वायु से नाइट्रोजन। नाइट्रोजन और हाइड्रोजन २००-

८०० वायु मंडल पर संकुचित किये जाते हैं। फिर यह मिश्रण इस्पात के एक सुदृढ़ पात्र में प्रवाहित किया जाता है जिसके भीतर एक और पात्र होता है जिसमें उत्प्रेरक होता है और जिसे बिजली से गरम करते हैं। पात्र से बाहर निकले मिश्रण में अमोनिया, हाइड्रोजन और नाइट्रोजन का मिश्रण होता है। इसे ठंढा करने पर अमोनिया द्रवीभूत हो जाती है। शेष बचा नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का मिश्रण फिर उत्प्रेरकों पर प्रवाहित किया जाता है।

नीचे आयोजना का चित्र दिया जाता है—

हाइड्रोजन और वायु मिश्रण उचित अनुपात में जब बर्नर में आता है और यहाँ विद्युत् चिनगारी द्वारा जलाया जाता है, तो वायु के सब ऑक्सी-जन से कुछ हाइड्रोजन संयुक्त होकर पानी बनता है। इस प्रकार ऑक्सीजन अलग हो जाता है, और नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का मिश्रण बच रहता है। इस मिश्रण में भाप और हवा की कुछ अशुद्धियाँ रहती हैं। मिश्रण को गैसो-मीटर में ले जा कर दोनों गैसों का अनुपात ठीक करते हैं, फिर संकोचक में संकुचित करके दाब बढ़ाते हैं। फिर शोधक और शोषक में गैस की अशु-द्धियाँ दूर करते हैं, और पानी की भाप भी अलग करते हैं—इसके बाद मिश्रण को परिवर्त्तक में भेजते हैं जो तीन इंच मोटा इस्पात के मिश्रधातु का होता है। इसके भीतर उत्प्रेरक से भरा हुआ एक पात्र और होता है और गैसें इस पात्र के बाहर चारो ओर चक्कर लगाती हैं। इस परिवर्त्तक में एक ताप-नियंत्रक (heat interchanger) होता है जो बाहर आने वाली गैसों से गरमी लेकर भीतर आने वाली गैसों को देता है। इस परि-वर्त्तक में एक तारकुंडली बीचोबीच होकर जाती है जिसे बिजली से गरम करते हैं।

प्रतिक्रिया में जो अमोनिया बनती है वह द्रावक में ठंढा करके द्रवीभूत कर ली जाती है। फिर शेष बचे नाइट्रोजन-हाइड्रोजन के मिश्रण को प्रवाहक पम्प (circulating pump) द्वारा परिवर्त्तक में भेज देते हैं। इस प्रकार यह प्रतिक्रिया चलती रहती है।

अमोनिया बनाने की श्लूटियस विधि (Schlutius process)—इस प्रतिक्रिया में अर्ध-जल-गैस को सजल प्लैटिनम पर प्रवाहित करते हैं, और फिर मूक विसर्ग (silent discharge) द्वारा प्रतिकृत करते हैं, अर्ध-जल-गैस हवा और भाप के मिश्रण को तप्त कोयले पर प्रवाहित करके बनायी जाती है। इसमें हाइड्रोजन, कार्बन एकौक्साइड और कार्बन द्विऑक्साइड का मिश्रण होता है। यदि तापक्रम ८०° के नीचे हो तो अमोनिया बनती है और इस तापक्रम पर कार्बन के ऑक्साइड प्रतिक्रिया करके फॉर्मेट और बाइकार्बोनेट भी बनाते हैं।

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$
$$NH_3 + CO + H_2O = HCOONH_4$$
$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4 H. CO_3$$

अमोनिया बनाने की सरपेक विधि (Serpek process)—इस विधि में वायुमंडल का नाइट्रोजन तप्त बौक्साइट और कार्बन के संपर्क में लाया जाता है। इस प्रकार ऐल्यूमीनियम नाइट्राइड बनता है। यह नाइट्राइड पानी के योग से अमोनिया देता है।

$$Al_2O_3 + 3C + 2N = 2AlN + 3CO$$
$$AlN + 3H_2O = Al (OH)_3 + NH$$

कोल गैस से अमोनिया—कोल गैस के शोधन के समय अनेक द्रव मिलते हैं, जिनमें अमोनिया और अमोनियम लवण होते हैं। इन द्रवों में अमोनियम कार्बोनेट, सायनाइड, सलफेट, सलफाइड आदि मिलते हैं। इन द्रवों को भाप के द्वारा गरम करते हैं। ऐसा करने पर निर्बल ऐसिडों के लवण विभाजित होकर अमोनिया देते हैं—

$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

फिर शेष द्रव में दाहक चूना मिलाते हैं, और फिर भाप में गरम करते हैं। ऐसा करने पर शेष लवण भी अमोनिया दे डालते हैं—

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca (OH)_2 = CaSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

अमोनिया और भाप के मिश्रण को ठंढा करने पर अमोनिया का विलयन प्राप्त होता है। बहुधा इस मिश्रण को सलफ्यूरिक ऐसिड में प्रवाहित कर लेते हैं और इस प्रकार जो अमोनियम सलफेट बना उसे खाद के काम में लाते हैं। विलयन में से इस लवण के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं—

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

अमोनिया का संगठन—एक लम्बी नली ली जाती है जिसमें नली को ३ बराबर भागों में विभाजित करने वाले निशान लगे होते हैं। इसमें वायुमंडल के दाब पर क्लोरीन भरा जाता है। नली के कंठ में थोड़ा सा सान्द्र अमोनिया रख देते हैं, और टोंटी खोल कर थोड़ा थोड़ा अमोनिया नली में भीतर जाने देते हैं। अमोनिया और क्लोरीन के योग से तीव्र प्रतिक्रिया होती है, और रोशनी निकलती है। जब और प्रतिक्रिया न हो, तो कंठ में से अमोनिया निकाल लेते हैं, और नली के भीतर थोड़ा सा सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ते हैं; जिससे शेष अमोनिया गैस सलफेट बन कर घुल जाय। नली को ठंढा करके पानी के नीचे खोलते हैं, और पानी कितना चढ़ा इससे जान लेते हैं कि नली में कितना नाइट्रोजन बना। प्रयोग करने पर पता चलता है कि जितनी क्लोरीन ली थी उसके आयतन का एक तिहाई नाइट्रोजन बना है। क्लोरीन अपने ही आयतन के बराबर हाइड्रोजन के आयतन से संयुक्त होकर HCl बनाता है, अतः स्पष्ट है कि एक तिहायी आयतन ही नाइट्रोजन ३ आयतन हाइड्रोजन से युक्त होकर अमोनिया बनाते हैं।

$$N_2 \quad + \quad 3H_2 \quad = \quad 2NH_3$$

१ आयतन   ३ आयतन

अमोनिया का सूत्र अतः NH_3, N_2H_6 आदि हो सकता है। ०° और ७६० m.m. पर इसका वाष्प-घनत्व ८·५ है। अतः अणुभार १७ हुआ। इस प्रकार अमोनिया का मूल निश्चय पूर्वक NH_3 हुआ।

ऋणाणु सिद्धान्त के आधार पर नाइट्रोजन के ५ ऋणाणु (बाह्यतम कक्ष

के), हाइड्रोजन के तीन ऋणाणुओं (X) के साथ दो-दो का जब युग्म बनाते हैं, तो एक युग्म (:) खाली रह जाता है,यह खाली युग्म ही संकीर्ण यौगिकों के बनाने में काम आता है, जैसे $CaCl_2 \cdot 6NH_3$, $Cu(NH_3)_4^{++}$ आदि।

अमोनिया ध्रुवीय अणु (polar molecule) है जैसा कि द्विध्रुव घूर्ण (dipole moment) से पता चलता है। अतः इसकी अन्तर-रचना में नाइट्रोजन के तीन ओर हाइड्रोजन परमाणु एक रूप में स्थित नहीं हो सकते। चतुष्फलक के एक शीर्ष पर नाइट्रोजन परमाणु है, और आधार त्रिभुज के तीन शीर्षकों पर हाइड्रोजन के तीन परमाणु हैं।

अमोनिया के गुण—अमोनिया नीरंग गैस है जिसमें अजीब विशेष स्वाद और विशेष तीक्ष्ण गन्ध होती है। थोड़ी सी मात्रा में यह विषैली नहीं है और हृदयगति को उत्तेजित करती है। इसीलिये सूँघे जाने वाले लवणों में (जुकाम आदि के लिये) इसका उपयोग होता है। यदि अधिक मात्रा में सेवन किया जाय तो शीघ्र मृत्यु हो जाती है। इसका संतृत विलयन (०.८८० घनत्व) उसी प्रकार त्वचा को काटता है जैसे कास्टिक सोडा या पोटाश का। अमोनिया हवा से हलकी है (घनत्व ८.५, ऑक्सीजन का १६)। केवल दाब बढ़ा कर यह द्रवीभूत की जा सकती है। द्रव अमोनिया—३३.५° पर उबलती है। द्रव अमोनिया में विलायक के अच्छे गुण हैं। इसमें बहुत से लवण उसी प्रकार आयन देते हैं, जैसे कि पानी में। इसका कारण यह है कि अमोनिया का अणु भी द्रवावस्था में गुणित अणु है $(NH_3)_2$, $(NH_3)_3$ जैसे पानी का और इसमें भी ऋणाणु का एक युग्म खाली है, जो दाता (donor) का काम करता है। पानी में ऋणाणुओं के दो युग्म खाली है—

```
   H          H
   ×·         ·×
  :O:       H×N:
   ×·         ·×
   H          H
```

द्रव अमोनिया का उपयोग बर्फ जमाने में किया जाता है क्योंकि यह वाष्पशील है और वाष्पीकरण का गुप्त ताप भी इसका बहुत अधिक है। बर्फ जमाने की मशीनों में बहुधा एक पम्प होता है जिससे अमोनिया गैस संकुचित की जाती है। संकोच होने पर गैस गरम हो जाती है। इसे फिर एक कुंडली में प्रवाहित करते हैं जहाँ यह ठंढी होकर द्रवीभूत होती है। अब यह द्रव अमोनिया एक प्रसार-कुंडली (expansion coil) में होकर जाती है। यहाँ प्रसार होने पर (फैलने पर) यह वाष्पीभूत होती है, और

आसपास के नमक के विलयन से गुप्ततापं ले लेती है। यह नमक का विलयन इतना ठंढा हो जाता है, कि इसकी सहायता से पानी जमा कर बर्फ़ बनाया जाता है।

चित्र ६०—बर्फ़ जमाना

अमोनिया पानी में अत्यन्त विलेय है। १-आयतन पानी में ०° पर ११४८ आयतन अमोनिया घुलती है, इस विलयन में भार की दृष्टि से ४७% अमोनिया होती है। साधारणतः सान्द्र अमोनिया विलयन जो बिकता है, ०.८८० घनत्व का होता है जिसमें ३५% अमोनिया होती है (१८ N)।

अमोनिया के रासायनिक गुण—अमोनिया के साथ प्रतिक्रियायें तीन प्रकार की होती हैं—(१) यह जल रहित क्षार है। (२) यह अपचायक है। (३) यह योगजात यौगिक बनाती है।

(१) गरम करने पर अमोनिया शीघ्र विभाजित नहीं होती । रक्तताप पर थोड़ा विभाजित होकर नाइट्रोजन और हाइड्रोजन देती है—

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$$

(२) ऑक्सीजन के योग से यह नाइट्रोजन और पानी देती है—

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

हवा के साथ तो इस प्रतिक्रिया के लिये अमोनिया को बराबर गरम करना पड़ता है, पर ऑक्सीजन गैस में यह पीली ज्वाला से स्वयं जलती रहती है। ऑक्सीजन और अमोनिया का मिश्रण आग सुलगाने पर विस्फोट देता है।

(३) अमोनिया क्लोरीन और ब्रोमीन के साथ प्रतिक्रिया करके नाइट्रोजन देती है, और ऐसिड बनता है—

$$8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl$$

अथवा

$$\left.\begin{array}{l} 2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl \\ 6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl \end{array}\right\}$$

इसी प्रकार

$$8NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6NH_4Br$$

(४) अमोनिया और आयोडीन के योग से एक काला विस्फोटक पदार्थ नाइट्रोजन त्रि-आयोडाइड, $NH_3 . NI_3$, बनता है—

$$2NH_3 + 3I_2 = 3NH_3NI_3 + 3HI$$

यह इतना सुकुमार विस्फोटक है कि पङ्ख के स्पर्श मात्र से विस्फुटित हो जाता है।

(५) अमोनिया और क्षार तत्त्वों के योग से क्षार एमाइड बनते हैं—

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

$$Ca + 2NH_3 = Ca(NH_2)_2 + H_2$$

(६) अमोनिया पानी में घुल कर निम्न साम्य देती है—

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

अथवा

$$\left.\begin{array}{l} H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \\ NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \end{array}\right\}$$

अमोनिया विलयन का विघटन स्थिरांक (dissociation constant)

$$क = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = १.६ \times १०^{-५}$$

है। यह सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से अमोनियम सलफेट देगा—

$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

(७) अमोनिया गैस और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से अमोनियम क्लोराइड बनता है।

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

$$H{:}\overset{H}{\underset{H}{N}} + H^+ = \left[H{\times}\overset{H}{\underset{H}{N}}{:}H \right]^+$$

अमोनियम आयन

(८) पोटैशियम परमैंगनेट अमोनिया विलयन को नाइट्रोजन में उपचित कर देता है—

$$2NH_4OH + 2KMnO_4 = 2KOH + 2MnO_2 + 4H_2O + N_2$$

(९) रक्त तप्त ताम्र ऑक्साइड के ऊपर प्रवाहित करने पर भी अमोनिया गैस उपचित हो जाती है, और नाइट्रोजन बनता है—

$$2NH_3 + 3CuO = 3H_2O + 3Cu + N_2$$

(१०) ताम्र क्लोराइड आदि पदार्थों के संपर्क से अमोनिया आसानी से योगजात यौगिक, जैसे $CuCl_2 . 6NH_3$ बनाती है। रजत क्लोराइड के साथ $Ag(NH_3)_2Cl$ बनता है।

(११) लवणों के विलयनों में अमोनिया विलयन छोड़ने पर निम्न बातें हो सकती हैं—

(क) धातु के हाइड्रौक्साइड का स्थायी अवक्षेप आता है, जो अमोनिया के आधिक्य में विलेय न हो (जैसे Fe, Al, Cr; Sn^iv; Mn, Bi का)।

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = 3NH_4Cl + Fe(OH)_3 \downarrow$$

(ख) धातु के हाइड्रौक्साइड का अस्थायी अवक्षेप आवे, जो अमोनिया के आधिक्य में घुल जावे; घुल जाने पर संकीर्ण आयनें बनें। (जैसे Ag, Cu, Zn, Co, Ni का)—

$$CuSO_4 + 2NH_4OH = Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = Cu(NH_3)_4(OH)_2$$
$$\rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{++} + 2OH^-$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = Cd(NH_3)_4(OH)_2$$

(ग) आर्सेनिक या ऐण्टीमनी के लवण आर्सेनाइट, या एंटीमेनाइट बन कर अमोनिया में घुल जाते हैं—

$$AsCl_3 + 3NH_4OH = As(OH)_3 + 3NH_4Cl$$
$$= HAsO_2 + H_2O + 3NH_4Cl$$

$$NH_4OH + HAsO_2 = NH_4AsO_2 + H_2O$$

इसी प्रकार

$$SbCl_3 + 4NH_4OH = NH_4SbO_2 + 3NH_4Cl + 2H_2O$$

(घ) पारे, स्वर्ण कोबल्ट और प्लेटिनम के यौगिक एमिन देते हैं।

$$CoCl_2 + 6NH_3 = Co(NH_3)_6Cl_2$$

$$2Co(NH_3)_6Cl_2 + 2HCl + O = 2Co(NH_3)_6Cl_3 + H_2O$$

(हवा में उपचयन)

अमोनिया मरक्यूरिक क्लोराइड के साथ अनेक संकीर्ण यौगिक देती है। जैसे—

(i) ठोस मरक्यूरिक क्लोराइड और अमोनिया गैस के योग से $Hg(NH_3)_2Cl_2$।

(ii) मरक्यूरिक क्लोराइड विलयन में अमोनिया डालने से NH_2HgCl, एमिनो-मरक्यूरिक क्लोराइड—

$$Hg\begin{matrix} / Cl \\ \backslash Cl \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} Hg\begin{matrix} / NH_2 \\ \backslash Cl \end{matrix} + HCl$$

(iii) मरक्यूरिक ऑक्साइड को अमोनिया विलयन के साथ गरम करने पर पीला चूर्ण (मिलन-भस्म—Millon's base)—

$$NH_3 + 2HgO = NHg_2OH + H_2O$$

इस भस्म के लवण बनेंगे यदि मरक्यूरिक क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया की जावेगी—

$$2HgCl_2 + NH_3 = NHg_2Cl + 3HCl$$

मरक्यूरस क्लोराइड या केलोमल के साथ एक काला पदार्थ मिलता है जो एमिनो मरक्यूरिक क्लोराइड और पारे का मिश्रण है —

$$Hg_2Cl_2 + NH_3 = [NH_2HgCl + Hg] + HCl$$

अमोनियम लवणों का विवरण और अमोनियम आयन की आलोचना क्षारों वाले अध्याय में की जा चुकी है (पृ० २६४–२७१)।

हाइड्रौक्सिलेमिन (Hydroxylamine), NH_2OH या हाइड्रौक्स-अमोनिया—सन् १८६५ में लॉस्सन (Lossen) ने इसे पहली बार बनाया था। उसने इस भस्म के लवणों को दो विधियों से बनाया जो अब तक प्रसिद्ध हैं—

(१) नाइट्रिक ऑक्साइड को नवजात हाइड्रोजन द्वारा अपचित करके। अर्थात् यदि वंग और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन में नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित किया जाय तो हाइड्रौक्सिलेमिन हाइड्रोक्लोराइड बनेगा—

$$2NO + 6H = 2NH_2OH$$

प्रतिक्रिया की आसानी के लिये कुछ बूँदें प्लैटिनिक क्लोराइड के विलयन की उपर्युक्त विलयन में छोड़ देनी चाहिये।

वंग को हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा अवक्षिप्त करके अलग कर लेते हैं, और छने विलयन को सुखाने पर हाइड्रौक्सिलेमिन लवण प्राप्त होता है।

(२) नवजात हाइड्रोजन द्वारा एथिल नाइट्रेट (३० ग्राम) को अपचित करके (वंग १२० ग्राम और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड ४० ग्राम के योग से)—

$$C_2H_5NO_3 + 6H = C_2H_5OH + NH_2OH + H_2O$$

इन दो विधियों के अतिरिक्त निम्न विधियों से भी इसे तैयार कर सकते हैं—

(३) नाइट्रिक ऐसिड के विद्युत्-अपचयन से—

$$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O$$

ऐनोड सीसे का लेते हैं। सीसे का बीकर ही (जिस पर पारा चढ़ा हो, अर्थात् सीसे-पारे का संरस) कैथोड का काम करता है। एक छिद्रमय पात्र द्वारा ऐनोड को कैथोड से अलग रखते हैं। प्रत्येक डिब्बे में ५०% सलफ्यूरिक ऐसिड का विलयन रखते हैं। कैथोड डिब्बे में ५०% नाइट्रिक ऐसिड का विलयन धीरे धीरे छोड़ते हैं।

$$\text{ऐनोड पर } SO_4^{--} \leftarrow H_2SO_4 \rightarrow \text{कैथोड पर}$$

$$2H^+ \rightarrow 2H$$

$$\downarrow HNO_3$$

$$[NH_2OH]_2 . H_2SO_4$$

इस प्रकार कैथोड डिब्बे में हाइड्रौक्सिलेमिन सलफेट बनता है।

(४) सब से अच्छी विधि संभवतः नाइट्राइटों पर सलफाइटों की प्रतिक्रिया से है। सोडियम नाइट्राइट का सान्द्र विलयन (२ अणु) सोडियम कार्बोनेट (१ अणु) के विलयन में मिलाते हैं, और तब तक गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करते हैं, जब तक विलयन अम्लीय न हो जाय। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$HO.NO + 2H_2SO_4 = HO.N(SO_3H)_2 + H_2O$$

हाइड्रौक्सिलेमिन सलफोनिक ऐसिड

पहले सोडियम हाइड्रौक्सिलेमिन द्विसलफोनेट $HO.N(SO_3Na)_2$ बनता है। अब विलयन को ९०° तक हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करते हैं। ऐसा करने पर उद्विच्छेदन होकर हाइड्रौक्सिलेमिन सलफेट बन जाता है—

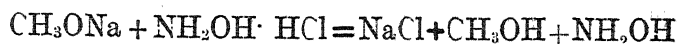
$$OH.N(SO_3Na)_2 + 2H_2O = OH.NH_2.H_2SO_4 + Na_2SO_4$$

विलयन को सुखा कर ०° तक ठंढा करने पर पहले तो Na_2SO_4 के मणिभ पृथक् होते हैं। इन्हें अलग करके और सुखाने पर हाइड्रौक्सिलेमिन सलफेट के मणिभ मिलते हैं।

निर्जल हाइड्रौक्सिलेमिन—उपर्युक्त विधियों से हाइड्रौक्सिलेमिन के लवण मिलते हैं। यदि इनके विलयन में कास्टिक पोटाश डाल कर गरम किया जाय तो हाइड्रौक्सिलेमिन मुक्त होता है, पर यह अस्थायी है और शीघ्र विभक्त हो जाता है—

$$3NH_2OH = NH_3 + 3H_2O + N_2$$

(१) लोब्री डि ब्राइन (Lobry de Bruyn) ने सन् १८६१ में मेथिल एलकोहल में हाइड्रौक्सिलेमिन हाइड्रोक्लोराइड घोला और फिर इसे मेथिल एलकोहल में सोडियम डाल कर तैयार किये सोडियम मेथोक्सा-इड द्वारा प्रतिकृत किया। जो सोडियम क्लोराइड बना, वह छान कर अलग कर दिया गया। विलयन को ४० m. m. पर उड़ाने पर निर्जल हाइड्रौक्सिलेमिन मिला—

$$CH_3ONa + NH_2OH \cdot HCl = NaCl + CH_3OH + NH_2OH$$

(२) सन् १८६१ में क्रिसमर (Crismer) ने हाइड्रौक्सिलेमिन हाइड्रोक्लोराइड में ज़िंक ऑक्साइड घोला। ऐसा करने पर $ZnCl_2.NH_2OH$ रूप का द्विगुण यौगिक मिला। इसे १२०° पर अकेले या ऐनीलिन के साथ स्रवण करने पर भी निर्जल हाइड्रौक्सिलेमिन मिला।

गुण—शुद्ध हाइड्रौक्सिलेमिन नीरंग ठोस मणिभीय अस्थायी पदार्थ है। घनत्व १·२२, द्रवणांक ३३°। यह बहुत जलग्राही है। २२ मि० मी० दाब पर यह ५५° पर स्रवित किया जा सकता है। यह अम्लों के साथ लवण बनाता है जो अधिक स्थायी हैं।

$$NH_2OH + HCl = NH_2OH \cdot HCl$$

हाइड्रोक्लोराइड

$$NH_2 \cdot OH + H_2SO_5 = NH_2OH . H_2SO_4$$

ऐसिड सलफेट

$$2NH_2OH + 2H_2SO_4 = (NH_2OH)_2 . H_2SO_4$$

सलफेट

हाइड्रौक्सिलेमिन और इसके लवणों के विलयन में प्रबल उपचायक गुण होते हैं। कॉपर सलफेट के क्षारीय विलयनों के साथ ये क्यूप्रस ऑक्सा-इड का लाल अवक्षेप देते हैं।

$$4CuO + 2NH_2OH = N_2O + 2Cu_2O \downarrow + 3H_2O$$

इसी प्रकार अम्लीय विलयनों में ये फेरिक लवणों को फेरस में परिणत करते हैं—

$$4FeCl_3 + 2NH_2OH = N_2O + 4FeCl_2 + 4HCl + H_2O$$

क्षारीय विलयनों से हाइड्रौक्सिलेमिन उपचायक का भी काम करते हैं, जैसे फेरस हाइड्रौक्साइड उपचित होकर फेरिक ऑक्साइड हो जाता है—

$$2Fe(OH)_2 + NH_2OH + H_2O = 2Fe(OH)_3 + NH_3$$

हाइड्रौक्सिलेमिन लवणों को नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करने पर नाइट्रिक ऑक्साइड गैस निकलती है—

$$NH_2OH + HNO_3 = 2NO + 2H_2O$$

सोडियम नाइट्राइट डाल कर अम्लीकृत करने पर पहले हाइपोनाइट्रस ऐसिड बनता है, जो गरम किये जाने पर नाइट्रस ऑक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$NH_2OH + ON.OH = HO.N:N.OH + H_2O$$
$$= H_2O + N_2O + H_2O$$

कार्बनिक रसायन में एलडीहाइड और कीटोन हाइड्रौक्सिलेमिन के योग से ऑक्ज़ाइम (oxime) देते हैं—

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C{=}O + H_2N.OH \rightarrow \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C:NOH$$
एलडौक्जाइम

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C{=}O + H_2N.OH \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C:NOH$$
कीटौक्जाइम

हाइड्रौक्सिलेमिन का अणुगु संगठन निम्न प्रकार है—

$$H\overset{\circ}{\times}\ddot{\underset{\circ\circ}{O}}\overset{\circ}{\cdot}\underset{H}{\overset{H}{N}}: + [H]^+ Cl^- \rightarrow \left\{ H\overset{\circ}{\times}\underset{\circ\circ}{\overset{\circ\circ}{O}}\overset{\circ}{\cdot}\underset{H}{\overset{H}{N}}:H \right\} + Cl^-$$

NH_2OH $\qquad$ $[NH_2OH.H]^+ + Cl^-$

या $NH_2OH.HCl$

हाइड्रेजीन (Hydrazine), $NH_2.NH_2$ (द्विएमाइड)—सन् १८८७ में कुर्शिअस (Curtius) ने कार्बनिक यौगिकों के योग से इसे पहले पहल बनाया। सन् १९०७ में रैशिग (Raschig) ने सोडियम हाइपोक्लोराइट और अमोनिया के योग से सरेस की विद्यमानता में इसे बनाया। प्रतिक्रिया में एक क्लोरेमिन पहले बनता है—

$$NH_3 + NaOCl = NaOH + NH_2Cl$$
$$NH_2Cl + NH_3 = NH_2 \cdot NH_2 + HCl$$

सरेस अमोनिया को नाइट्रोजन में उपचित होने से बचाये रखता है।

दूसरी विधि—पोटैसियम सलफाइड के क्षारीय विलयन में नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित करने से पोटैसियम नाइट्रोसो सलफेट, $K_2SO_3.N_2O_2$, बनता है। यदि इसे बर्फ के पानी में छितरा दिया जाय और फिर सोडियम संरस से प्रतिकृत करें, तो हाइड्रैज़ीन बनता है—

$$K_2SO_3 \cdot N_2O_2 + 6H = K_2SO_4 + H_2O + N_2H_4$$

हाइड्रैज़ीन—उपर्युक्त विधियों से वस्तुतः हाइड्रैज़ीन लवण (हाइड्रोक्लोराइड या सलफेट) बनते हैं। यदि हाइड्रैज़ीन हाइड्रोक्लोराइड को मेथिल एलकोहल में घोल कर सोडियम मेथिलेट से प्रतिकृत किया जाय, तो सोडियम क्लोराइड अवक्षिप्त हो जाता है, और शुद्ध निर्जल हाइड्रैज़ीन बनता है—

$$N_2H_4 \cdot HCl + NaOCH_3 = NaCl + CH_3OH + N_2H_4$$

इसके नीरंग मणिभ १·४° पर पिघलते हैं। इसका क्वथनांक ११३·५° है। यह जल के योग से हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट बनाता है।

$$NH_2 . NH_2 + H_2O = N_2H_4 . H_2O$$

यदि हाइड्रैज़ीन सलफेट को क्षीण दाब पर सान्द्र पोटाश विलयन के साथ स्रवित किया जाय (भभके में कहीं पर भी रबर या कार्क न हो), तो एक नीरंग धूमवान् द्रव मिलता है जिसका क्वथनांक ११९° है (२६ मि. मी. दाब पर ४७°)। इसे भी हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट कहा जाता है, पर संभवतः यह अधिकतम क्वथनांक वाला हाइड्रैज़ीन का विलयन ही है।

हाइड्रैज़ीन के गुण—मुक्त हाइड्रैज़ीन नीरंग द्रव है। इसके मणिभ जलग्राही होते हैं। यह एलकोहल में भी विलेय है। यह प्रबल अपचायक है, और क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन में जलता है—

$$NH_2 . NH_2 + 2Cl_2 = N_2 + 4HCl$$

$$NH_2 . NH_2 + 2I_2 = N_2 + 4HI$$

यह शुष्क ऑक्सीजन में भी जल उठता है—

$$NH_2 . NH_2 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

इसी प्रकार यह पोटैसियम परमैंगनेट के साथ भी विस्फोट देता है—

$$NH_2 . NH_2 + 2O = N_2 + 2H_2O$$

अमोनियम क्लोराइड के साथ भी उग्र प्रतिक्रिया होती है और अमोनिया बनती है—

$$NH_2 . NH_2 + NH_4Cl = NH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl + NH_3$$

गरम करने पर यह विभक्त होकर अमोनिया और नाइट्रोजन देता है—

$$3NH_2 \cdot NH_2 = N^2 + 4NH_3$$

विलयनों में हाइड्रैज़ीन मन्द क्षारों का काम करता है। इसके दो श्रेणियों के लवण होते हैं।

$$NH_2 NH_2$$

$NH_2 . NH_2 . HCl$ ↙ ↘ $HCl . NH_2 NH_2 \cdot HCl$

$(NH_2NH_2)_2H_2SO_4$ $H_2SO_4 (NH_2 \cdot NH_2 \cdot)_2 H_2SO_4$

या

$NH_2 . NH_2 . H_2SO_4$

अमोनियम हाइड्रौक्साइड के समान हाइड्रैज़ीन क्षार $NH_2 \cdot NH_2H_2O$ $(NH_2 NH_3OH)$ और $H_2O.NH_2 . NH_2 . H_2O$ या $(NH_2.NH_2) \cdot (H_2O)_2$ है। साधारण **हाइड्रैज़ीन सलफेट** $(NH_2 . NH_2)_2 H_2SO_4$ है। इसके लवणों से विलयनों में आयन निम्न प्रकार मिलती हैं—

$$NH_2 . NH_2 . 2HCl \rightleftharpoons NH_2 . NH_2 . HCl + HCl$$
$$\rightleftharpoons NH_2 . NH_3^+ + 2Cl^- + H^+$$

हाइड्रैज़ीन के द्विगुण लवण जैसे $ZnCl_2 . NH_2 NH_2 . 2HCl$ भी ज्ञात हैं।

हाइड्रैज़ीन प्रबल अपचायक है जैसा कि निम्न प्रतिक्रियाओं से स्पष्ट है—

(१) क्षारीय ताम्र लवणों को लाल क्यूप्रस ऑक्साइड में परिवर्त्तित करता है—

$$4CuO + N_2H_4 = 2Cu_2O + 2H_2O + N_2$$

(२) स्वर्ण क्लोराइड के विलयन से स्वर्ण मुक्त कर देता है-

$$4AuCl_3 + 3N_2H_4 = 3N_2 + 12HCl + 4Au$$

(३) प्लैटिनिक क्लोराइड के विलयन से प्लैटिनम धातु मिलती है—

$$PtCl_4 + N_2H_4 = Pt + N_2 + 4HCl$$

(४) रजत नाइट्रेट के विलयन से चाँदी मुक्त होती है—

$$2AgNO_3 + N_2H_4 = 2NO_2 + 2Ag + N_2 + 2H_2O$$

(५) यह फेरिक लवणों को फेरस में परिणत करता है—

$$4FeCl_3 + N_2H_4 = 4FeCl_2 + N_2 + 4HCl$$

(६) यह आयोडेटों को आयोडाइड में परिणत करता है—

$$2KIO_3 + 3N_2H_4 = 2KI + 3N_2 + 6H_2O$$

अथवा हाइड्रैज़ीन सलफेट से—

$$2KIO_3 + 3N_2H_4.\ H_2SO_4 = 2HI + 2KHSO_4 + H_2SO_4 + 6H_2O + 3N_2$$

कार्बनिक रसायन में फेनिल हाइड्रैज़ीन, $C_6H_5\ NH.\ NH_2$, का बड़ा उपयोग है। इसकी सहायता से एलडीहाइड और कीटोन हाइड्रैज़ीन देते हैं—

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \Big\rangle C = O \rightarrow \begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \Big\rangle C = N.\ NH.\ C_6H_5$$

शर्कराओं के साथ ओसेज़ोन (osazone) बनते हैं जिनका बड़ा महत्व है।

हाइड्रैज़ोइक ऐसिड, (Hydrazoic acid) या एज़ो-इमाइड (azo-imide), N_3H—सन् १८९० में कार्बनिक यौगिकों से कुर्टियस (Curtius) ने इसे पहले पहल तैयार किया। यह हाइड्रैज़ीन को सावधानी से उपचित करने पर बनता है। उपचयन या तो नाइट्रिक ऐसिड द्वारा किया जा सकता है, या हाइड्रोजन परौक्साइड द्वारा—

$$3N_2H_4 + 5O = 2N_3H + 5H_2O$$

जिस प्रकार अमोनियम नाइट्राइट को गरम करने पर नाइट्रोजन मिलता है, उसी प्रकार हाइड्रैज़ीन नाइट्राइट को गरम करने पर हाइड्रैज़ोइक ऐसिड मिलता है। हाइड्रैज़ीन हाइड्रोक्लोराइड और सोडियम नाइट्राइट के साथ यह प्रतिक्रिया की जा सकती है—

$$NaNO_2 + NH_2NH_2.HCl = NH_2.NH_2.HNO_2 + NaCl$$
$$NH_2 . NH_2 . HNO_2 = N_3H + 2H_2O$$

नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड और हाइड्रैज़ीन लवण (बैंज़ीन विलयन में) के योग से भी हाइड्रैज़ोइक ऐसिड़ मिलता है—

$$NH_2 . NH_2 + NCl_3 = N_3H + 3HCl$$

यदि एथिल या एमिल नाइट्राइट को हाइड्रैज़ीन और क्षार के साथ गरम किया जाय तो **सोडियम ऐज़ाइड**, N_3Na, बनता है—

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_5NO_2 + NH_2.NH_2 = C_2H_5OH + H_2O + N_3H \\ N_3H + NaOH = Na_3Na + H_2O \end{array}\right\}$$

यदि रजत नाइट्राइट के सान्द्र विलयन में हाइड्रैज़ीन छोड़ा जाय तो **रजत ऐज़ाइड** (azide), N_3Ag, का दहीदार अवक्षेप आवेगा—

$$AgNO_2 + NH_2 .NH_2 = N_3Ag + 2H_2 O$$

सन् १८९२ में विसलीसीनस (Wislicenus) ने अकार्बनिक पदार्थों से पहले पहल इस प्रकार हाइड्रैज़ोइक ऐसिड तैयार किया—

सोडियम और शुष्क अमोनिया के योग से १५०°—२५०° पर सोडामाइड, $NaNH_2$, बना। सोडामाइड और नाइट्रस ऑक्साइड के योग से १९०° पर सोडियम ऐज़ाइड मिला। सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ स्रवण करने पर इससे हाइड्रैज़ोइक ऐसिड मुक्त हुआ—

$$2Na + 2NH_3 = 2Na.NH_2 + H_2$$
$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2 O$$
$$NaN_3 + H_2 SO_4 = NaHSO_4 + N_3H$$

निर्जल हाइड्रैज़ोइक ऐसिड नीरंग द्रव है जिसका द्रवणांक—८०° और क्वथनांक ३७° है। इसमें तीक्ष्ण दुर्गन्ध होती है। यह जोखमदार विस्फोटक है। यह पानी में शीघ्र घुल जाता है, और लगभग १ प्रतिशत मात्रा निम्न प्रकार आयन देती है—

$$N_3H \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$$

इसका विलयन त्वचा पर व्रण देता है। इस जलीय विलयन में लोहा, जस्ता, ताँबा और ऐल्यूमीनियम धातुयें घुल जाती हैं। घुलने पर हाइड्रोजन और अमोनिया दोनों निकलते हैं—

$$2N_3H + Zn = Zn(N_3)_2 + H_2$$
$$N_3H + 6H = NH_3 + N_2H_4$$

इसके लवण फेरिक क्लोराइड के साथ खूनी रंग देते हैं (जैसा कि थायोसायनेट के साथ)

हाइड्रैज़ोइक ऐसिड में अपचायक और उपचायक दोनों गुण हैं—

(१) सोडियम संरस या आर्सेनिक के योग में यह स्वयं अपचित होकर हाइड्रैज़ीन देता है, और कभी कभी अमोनिया भी। आर्सेनिक उपचित होकर आर्सीनियस ऑक्साइड हो जाता है—

$$N_3H + 2As + 3H_2O = As_2O_3 + NH_3 + N_2H_4$$

(२) यह पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन का अपचयन करता है। प्रतिक्रिया में नाइट्रोजन मिलता है—

$$2N_3H + O \rightarrow 3N_2 + H_2O$$

इसी प्रकार की प्रतिक्रिया नाइट्रस ऑक्साइड के भी साथ है—

$$N_3H + OH.NO = N_2 + N_2O + H_2O$$

संगठन—पहले हाइड्रैज़ोइक ऐसिड निम्न प्रकार लिखा जाता था—

$$\begin{matrix} N \diagdown & \\ \| & \rangle N-H \\ N \diagup & \end{matrix}$$

पर क्योंकि इसके अपचयन से अमोनिया और हाइड्रैज़ीन दोनों साथ साथ बनते हैं, थीले (Thiele) ने इसे इस प्रकार लिखना उचित समझा—

$$N \equiv N = NH, \text{ या } N \leftleftarrows N = NH$$
$$\downarrow$$
$$H-N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} + NH_2.NH_2$$

एक्सरश्मियों के चित्र से भी यह स्पष्ट है कि हाइड्रैज़ोइक ऐसिड में तीनों नाइट्रोजन एक पंक्ति में हैं। इसकी आयन को निम्न प्रकार चित्रित करते हैं—

$$[N \leftleftarrows N \rightrightarrows N]^- \text{ या } [:\dot{N}::N::\dot{N}:]^-$$

नाइट्रोजन के ऑक्साइड—नाइट्रोजन के ६ ऑक्साइड पाये जाते हैं।

नाइट्रस ऑक्साइड	N_2O
नाइट्रिक ऑक्साइड	NO
द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड	N_2O_3
नाइट्रोजन परौक्साइड	NO_2
नाइट्रोजन पंचौक्साइड	N_2O_5
नाइट्रोजन त्रिऑक्साइड	NO_3

ऑक्साइडों का ऋणाणु संगठन—नाइट्रोजन के परमाणु में ७ ऋणाणु हैं जिनमें से २ तो पहली कक्षा में हैं, और दूसरी कक्षा में ५ हैं। दूसरी कक्षा वाले ५ ऋणाणु ही यौगिक बनाने में सहायक होते हैं। इसी प्रकार ऑक्सीजन में कुल ८ ऋणाणु हैं, जिनमें से २ तो भीतरी कक्षा में हैं, और शेष ६ बाहरी कक्षा में। ये बाहरी कक्षा वाले ६ ऋणाणु ही यौगिक बनाने वाले हैं।

किस यौगिक में कितने बन्धन (bond) हैं, यह हम इस आधार पर निकाल सकते हैं कि (१) प्रत्येक बन्धन दो ऋणाणुओं के एक युग्म (:) से बनता है, (२) प्रत्येक परमाणु के चारो ओर ८ ऋणाणुओं का अष्टक पूरा होना चाहिये। नीचे के उदाहरणों से यह बात स्पष्ट हो जायगी। यह बात याद रखनी चाहिये कि जिन यौगिकों में ऋणाणुओं की संख्या विषम होती है, उनमें बन्धनों की संख्या पूरी पूरी नहीं निकलती। जो एकाकी ऋणाणु (lone pair) रह जाता है उसके कारण यौगिक अनुचुम्बकीय (paramagnetic) होता है।

नाइट्रस ऑक्साइड, N_2O—संयोज्यता के लिये २ नाइट्रोजनों से २×५=१० ऋणाणु, और १ ऑक्सीजन से ६ ऋणाणु मिले। योग १०+६=१६। इस ऑक्साइड में परमाणुओं की संख्या २+१=३ है। यदि प्रत्येक परमाणु का अष्टक अलग अलग पूरा हो तो ८×३=२४ ऋणाणु चाहिये। पर ऋणाणु केवल १६ हैं, अतः २४ – १६ = ८ ऋणाणुओं की कमी है। एक बन्धन के लिये २ ऋणाणु चाहिये। अतः ८ ऋणाणुओं में ४ बन्धन हुये।

इस लिए नाइट्रस ऑक्साइड का संगठन इस प्रकार हुआ।

$$N=N=O \quad \text{या} \quad N\equiv N\rightarrow O$$

$$:\ddot{N}::N::\ddot{O}: \quad \text{या} \quad :N:::N:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

इसका अणु यदि गोलीय हो तो एक्स-रश्मि के मापन द्वारा गोले का व्यास ३·३२Å होना चाहिये, पर एक्स रश्मि से पता चलता है कि अणु

गोला नहीं, प्रत्युत दंडिकावत् है। अतः स्पष्टतः तीनों परमाणु एक पंक्ति में हैं, जैसा कि ऊपर के सूत्र से स्पष्ट है।

नाइट्रिक ऑक्साइड, NO—संयोज्यता वाले ५ ऋणाणु नाइट्रोजन से मिले और ६ ऑक्सीजन से। योग ५+६=११। परमाणुओं की संख्या २ है, अतः अलग अलग अष्टकों के लिये १६ ऋणाणु चाहिये अतः कमी १६ – ११ = ५ ऋणाणुओं की है। प्रत्येक बन्धन के लिये २ ऋणाणुओं का युग्म चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या $\frac{1}{2} \times ५ = २\frac{1}{2}$, अर्थात् २ बन्धन तो युग्म वाले हैं, और एक एकाकी-ऋणाणु है। एकाकी ऋणाणु होने के कारण यह यौगिक अनुचुम्बकीय है। इसका संगठन इस प्रकार है—

N=O या :N̈ : : Ö·

द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, N_2O_3—२ नाइट्रोजनों से २×५=१० ऋणाणु संयोज्यता के लिये, और ३ ऑक्सीजनों से ३×६=१८ ऋणाणु मिले। योग १०+१८=२८। परमाणुओं की संख्या २+३=५ है। अलग अलग अष्टक पूरे होने के लिये ४० ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या = $\frac{1}{2}$ (४०–२८) = ६। अतः इसका संगठन निम्न हुआ—

```
          O                         :Ö:
          ↑
O = N — N = O     या   :Ö::N̈:N̈::Ö:  अथवा  :Ö::N̈:Ö:N̈::Ö:
          या
O = N — O — N = O
```

वाष्प घनत्व के आधार पर इस ऑक्साइड का सूत्र N_2O_3 नहीं, बल्कि N_4O_6 है। अतः बन्धनों की संख्या १२ हुई। इसे निम्न रूपों से चित्रित कर सकते हैं—

```
            O                          :Ö:
            |
O = N — N — O                   :Ö: :N̈: N̈:Ö:
    |   |              अथवा    
O — N — N = O                   :Ö :N̈: N̈: :O:
    |                             :Ö:
    O
   या

O — N — O — N = O                : Ö : N̈ : Ö : N : : Ö :
    |       |          अथवा
O = N — O — N — O                : O : : N̈ : Ö : N̈ : Ö :
```

नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2—**और चतु:ऑक्साइड,** N_2O_4—परौक्साइड NO_2 में संयोज्यता के लिये ऋणाणुओं का योग = ५ + ६ × २ = १७। परमाणुओं की संख्या ३ है अतः बन्धनों की संख्या = ½(८ × ३ − १७) = ३½। स्पष्टतः इसमें एकाकी-ऋणाणु १ है। यह अनुचुम्बकीय हुआ। इसकी रचना निम्न प्रकार चित्रित की जा सकती है—

$$O—\underset{\cdot}{N}=O \quad \text{या} \quad :\ddot{O}:N::\ddot{O}:$$

नाइट्रोजन चतुःऑक्साइड, $N_2 O_4$, में ऋणाणुओं का योग ५ × २ + ६ × ४ = ३४ है। परमाणु ६ हैं अतः बन्धनों की संख्या ½ (६ × ८ − ३४) = ७ हुई। इसमें कोई एकाकी ऋणाणु नहीं है अतः यह प्रतिचुम्बकीय (diamagnetic) है। इसे निम्न प्रकार चित्रित करेंगे—

$$\begin{array}{c} O=N—O \\ | \\ O—N=O \end{array} \quad \text{या} \quad \begin{array}{c} :\ddot{O}::N:\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{N}::\ddot{O}: \end{array}$$

नाइट्रोजन पंचौक्साइड, N_2O_5—इसमें संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या का योग ५ × २ + ६ × ५ = ४० है। कुल ७ परमाणु हैं। अतः बन्धनों की संख्या = ½(७ × ८ − ४०) = ८। इसे निम्न प्रकार चित्रित करेंगे—

$$\begin{array}{c} O—N—O—N—O \\ \| \quad\quad \| \\ O \quad\quad O \end{array} \quad \text{या} \quad \begin{array}{c} :\ddot{O}:N:\ddot{O}:N:\ddot{O}: \\ :\ddot{O} \quad \ddot{O}: \end{array}$$

यह भी प्रतिचुम्बकीय है क्योंकि इसमें कोई एकाकी ऋणाणु नहीं है।

नाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, NO_3—इसमें संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या का योग ५ + ६ × ३ = २३ है। कुल ४ परमाणु हैं। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (४ × ८ − २३) = ४½ है। एकाकी ऋणाणु एक है अतः यह अनुचुम्बकीय है—

$$\begin{array}{c} O—O—O \\ \diagdown \; \diagup \\ N \end{array} \quad \text{या} \quad O=\underset{\cdot}{N}^{-}O—O^{-} \quad \text{अथवा} \quad :\ddot{O}::\underset{\cdot}{N}:\ddot{O}:\ddot{O}:$$

नाइट्रस ऑक्साइड, N_2O—सन् १७७२ में प्रीस्टले (Priestley) ने नाइट्रिक ऑक्साइड और लोहे के बुरादे के योग से इसे बनाया था। क्योंकि प्रतिक्रिया में आयतन का संकोचन होता है, अतः इसका नाम "कम हुई नाइट्रस हवा" (diminished nitrous air) रक्खा गया। प्रतिक्रिया इस प्रकार है—

$$2NO+Fe+H_2O=N_2O+Fe(OH)_2$$

सन् १७९९ में डेवी (Davy) ने इसे अमोनियम नाइट्रेट को गरम करके (२५५° तक) बनाया, और इसकी विस्तृत मीमांसा की—

$$NH_4NO_3=N_2O+2H_2O$$

अमोनियम सलफेट और सोडियम नाइट्रेट के मिश्रण को भी गरम करके इसे बना सकते हैं। विनिमय द्वारा पहले अमोनियम नाइट्रेट बनता है, जो बाद को विभक्त हो जाता है।

सजल नाइट्रिक ऑक्साइड को सलफाइटों या गन्धक द्विऑक्साइड द्वारा अपचित करके भी नाइट्रस ऑक्साइड बनाया जा सकता है।

$$2NO+SO_2+H_2O=H_2SO_4+N_2O$$

जस्ते और हलके नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से भी बनता है—

$$10HNO_3+4Zn=4Zn(NO_3)_2+5H_2O+N_2O$$

नाइट्रस ऑक्साइड गैस को "हँसाने वाली गैस" (laughing gas) भी कहते हैं। यह नीरंग गैस है, और इसमें मीठा स्वाद और अच्छी गन्ध होती है। इससे हलकी सी मूर्च्छना आ जाती है। दाँत उखाड़ने वाले चिकित्सक इसका उपयोग करते हैं। इसमें उत्तेजना और मूर्च्छना दोनों के गुण विद्यमान हैं। दाँत के रोगी इसके सूँघने के बाद हँसने तो नहीं लगते, पर कभी कभी आवेश में आकर चिकित्सक को मार बैठते हैं। ईथर या क्लोरोफ़ार्म के साथ मिला कर मूर्च्छना के लिये इसका शल्य कर्म में प्रयोग किया जाता है।

यह गैस पानी में कुछ विलेय है—

तापक्रम	०°	१०°	२०°	३०°	
विलेयता	१·३०६	०·९२	०·६७	०·५२	आयतन

१ आयतन पानी में

एलकोहल में यह अधिक घुलता है। इसके जलीय विलयन का लिटमस पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता, अतः इसे हाइपोनाइट्रस ऐसिड का एनहाइड्राइड नहीं कहा जा सकता। ($H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O+N_2O$)।

−९०° तक ठंडा किये जाने पर (अथवा 0° पर ३० वायुमंडल दाब पर) यह द्रवीभूत हो जाता है। यह नीरंग द्रव है जिसका क्वथनांक −८८·७° है। द्रव−१०२° पर ठोस हो जाता है।

रक्ततप्त किये जाने पर नाइट्रस ऑक्साइड विभक्त होकर नाइट्रोजन देता है—

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 .$$

अतः यह भस्मीकरण या जलने में कुछ सहायक होता है (हवा से अधिक पर ऑक्सीजन से कम)। रक्ततप्त ताँबे पर प्रवाहित करने पर भी यह विभक्त हो जाता है—

$$Cu + N_2O = CuO + N_2 .$$

नाइट्रिक ऑक्साइड, NO—(१) सन् १७७२ में प्रीस्टले (Priestley) ने इस गैस की पहले पहले समीक्षा की। उसने इसका नाम "नाइट्रस-एयर" रक्खा था। इसे उसने हलके नाइट्रिक ऐसिड और ताँबे या पारे के योग से बनाया था—

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

एक फ्लास्क में ताँबे का छीलन लो और फिर थिसेल फनेल द्वारा थोड़ा थोड़ा नाइट्रिक ऐसिड (१ भाग सान्द्र ऐसिड में एक भाग पानी) डालो। पहले तो भूरी भापें निकलेंगी जो नाइट्रोजन परौक्साइड की हैं। यह परौक्साइड नाइट्रिक ऑक्साइड और हवा के ऑक्सीजन के योग से बनता है। $2NO + O_2 = 2NO_2$। भूरी भापों के निकलने के बाद फिर नीरंग गैस निकलेगी जो पानी पर इकट्ठी की जा सकती है, क्योंकि यह पानी में कम विलेय है।

(२) यह नाइट्रिक ऑक्साइड फेरस सलफेट के विलयन के साथ भूरा-काला सा विलयन देता है जो $FeSO_4.NO$ का है। इस काले विलयन को गरम करने पर शुद्ध नाइट्रिक ऑक्साइड मिलता है।

(३) पोटैसियम नाइट्रेट, फेरस सलफेट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड को साथ साथ गरम करने पर पहले तो उपर्युक्त काला विलयन $FeSO_4.NO$, मिलता है, पर और अधिक गरम करने पर नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है।

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

(४) फेरस क्लोराइड (लोहे और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से), हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और सोडियम नाइट्रेट को गरम करने पर भी नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$3FeCl_2 + NaNO_3 + 4HCl = 3FeCl_3 + NaCl + 2H_2O + NO \uparrow$$

(५) सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड, पारा और सोडियम नाइट्रेट को साथ साथ गरम करने पर शुद्ध नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$
$$2HNO_3 + 6Hg + 3H_2SO_4 = 3Hg_2SO_4 + 4H_2O + NO \uparrow$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग नाइट्रेट या नाइट्राइट के परिमापन में किया जाता है।

(६) पोटैसियम नाइट्राइट और पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयनों को हलके ऐसीटिक ऐसिड के विलयन में डालने पर भी शुद्ध नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$K_4Fe(CN)_6 + KNO_2 + 2CH_3COOH$$
$$= K_3Fe(CN)_6 + 2CH_3COOK + H_2O + NO \uparrow$$

(७) नाइट्रस ऐसिड और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के योग से (KI, $NaNO_2$ और सलफ्यूरिक ऐसिड से) भी नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$2OHNO + 2HI = 2NO + I_2 + 2H_2O$$

नाइट्रिक ऑक्साइड नीरंग गैस है। हवा के योग से यह फौरन नाइट्रोजन परौक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

यह गैस हवा की अपेक्षा थोड़ा भारी है (१·०३८ गुना)। यह बहुत नीचे के तापक्रमों पर ही द्रव हो पाती है। इसका द्रवणांक—१६०·६° और क्वथनांक—१५०·२° है (चरम तापक्रम—९६°, चरम दाब ६४ वायु मंडल)। यह पानी में कम विलेय है।

तापक्रम	०°	३०°	६०°	
	०·०७४	०·०४०	०·०२९५	आयतन

(विलेयता १ आयतन पानी में)

जैसा कहा जा चुका है, यह फेरस सलफेट विलयन में अच्छी तरह विलेय है। $FeSO_4.NO$ रूप का काला विलयन बनता है। फेरस क्लोराइड

के विलयन में $FeCl_2.NO$ बनता है। ताम्र सलफेट और निकेल, कोबल्ट और मैंगनीज के यौगिक भी इसे घोल कर कुछ वैसे ही यौगिक बनाते हैं।

नाइट्रिक ऑक्साइड ऊँचे तापक्रमों पर ही विभाजित होता है—

$$2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2 + ४३.४४ \text{ केलॉरी।}$$

इस प्रतिक्रिया से स्पष्ट है कि तापक्रम जितना ऊँचा होगा, साम्य मिश्रण में उतनी ही नाइट्रिक ऑक्साइड की मात्रा अधिक होगी। ५००° के नीचे प्रतिक्रिया इतनी धीमी है कि कभी साम्य स्थापित ही नहीं हो पाता। इसी लिए नाइट्रिक ऑक्साइड इतना स्थायी प्रतीत होता है। १५००° के निकट गैस लगभग पूर्णतः विभक्त हो जाती है, क्योंकि साम्य शीघ्र स्थापित होता है। ३०००° के निकट साम्य बायीं ओर को खिसकता है और लगभग ५–६ प्रतिशत नाइट्रिक ऑक्साइड साम्यावस्था में बराबर रहता है।

वायुमंडल के नाइट्रोजन के स्थिरीकरण या निग्रहण (fixation of nitrogen) में इस प्रतिक्रिया के इन गुणों का ध्यान रक्खा जाता है।

नाइट्रिक ऑक्साइड ज्वालाओं के जलने में सहायक नहीं है। पर जलता हुआ फॉसफोरस या दहकता कोयला इस गैस में जलता रहता है क्योंकि इसके संपर्क से नाइट्रिक ऑक्साइड विभक्त हो जाता है; और जो ऑक्सीजन मुक्त होता है, वह जलने में सहायक है—

ताँबे को इस गैस में गरम किया जाय तो यह उपचित होकर क्यूप्रिक ऑक्साइड हो जाता है—

$$2Cu + 2NO = 2CuO + N_2$$

नाइट्रिक ऑक्साइड का परिस्थिति के अनुसार अपचयन भी हो सकता है और उपचयन भी। जब उपचयन होता है, तो यह गैस नाइट्रोजन परौक्साइड या नाइट्रिक ऐसिड में परिणत हो जाती है। नाइट्रोजन परौक्साइड तो हवा के संसर्ग से ही बन जाता है। नाइट्रिक ऐसिड बनने के कुछ उदाहरण नीचे दिये जाते हैं—

(१) आयोडीन का हलका विलयन नाइट्रिक ऑक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में परिणत कर देता है—

$$3I_2 + 4H_2O + 2NO = 2HNO_3 + 6HI$$

(२) पोटैसियम परमैंगनेट के अम्लीय विलयन में नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित करने पर भी नाइट्रिक ऐसिड बनता है—

$$\left.\begin{array}{l} 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O \\ 2NO + H_2O + 3O = 2HNO_3 \end{array}\right\}$$

अथवा—

$$6KMnO_4 + 9H_2SO_4 + 10NO = 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O + 10HNO_3$$

नाइट्रिक ऑक्साइड का अपचयन होने पर यह नाइट्रोजन या नाइट्रस ऑक्साइड बनता है, और कभी कभी अमोनिया भी।

(१) ताँबे के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन बनता है—

$$2Cu + 2NO = 2CuO + N_2$$

(२) सलफ्यूरस ऐसिड के योग से नाइट्रस ऑक्साइड बनता है—

$$2NO + H_2SO_3 = N_2O + H_2SO_4$$

(३) नाइट्रिक ऑक्साइड और हाइड्रोजन का मिश्रण प्लैटिनम श्याम या अन्य उत्प्रेरकों पर प्रवाहित किया जाय, तो अमोनिया बनेगी—

$$2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O$$

(४) पोटैसियम हाइड्रौक्साइड के सान्द्र विलयन में यदि यह गैस प्रवाहित की जाय तो नाइट्राइड और नाइट्रस ऑक्साइड बनते हैं—

$$2KOH + 4NO = 2KNO_2 + N_2O$$

नाइट्रिक ऑक्साइड क्लोरीन या ब्रोमीन से संयुक्त होकर नाइट्रोसिल क्लोराइड या नाइट्रोसिल ब्रोमाइड बनता है—

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

$$2NO + Br_2 = 2NOBr$$

द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, N_2O_3— यह अस्थायी यौगिक है जो नाइट्रोजन परौक्साइड और नाइट्रिक ऑक्साइड को मिलाने पर बनता है—

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$$

यदि दोनों गैसों का मिश्रण—३०° तक ठंढा किया जाय तो नीला द्रव मिलता है। नाइट्रिक ऐसिड (१·५ घनत्व) और आर्सीनियस ऑक्साइड के योग से भी यह बनता है—

$$As_2O_3 + 2HNO_3 = N_2O_3 + 2HAsO_3.$$

प्रतिक्रिया यदि उग्र हो तो मिश्रण को ठंढा कर लेना चाहिये।

५N या ६N– नाइट्रिक ऐसिड (घनत्व १·१७) और ताँबे के योग से भी यह त्रिऑक्साइड बनता है--

$$2Cu + 6HNO_3 = 2Cu\ (NO_3)_2\ + 3H_2O + N_2O_3$$

यह स्मरण रहे कि इस प्रकार की प्रतिक्रियाओं में नाइट्रिक ऑक्साइड और नाइट्रोजन परौक्साइड का वस्तुतः मिश्रण प्राप्त होता है। यह मिश्रण जब ठंढा करके द्रवीभूत किया जाता है, तभी द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड बनता है। हवा के साधारण तापक्रम पर यह त्रिऑक्साइड ९७% विभक्त रहता है—

$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO$$

त्रिऑक्साइड का क्वथनांक—२° है। —२१° के नीचे के तापक्रमों पर यह परौक्साइड और नाइट्रिक ऑक्साइड में विभक्त नहीं होता।

साधारण तापक्रम पर इस गैस में निम्न ऑक्साइडों के मिश्रण होते हैं --N_2O_3, N_4O_6, NO, NO_2, और N_3O_4।

मिश्रण होने के कारण स्वभावतः यह गैस पानी के योग से नाइट्रस और नाइट्रिक ऐसिड दोनों देती है (नाइट्रिक ऑक्साइड अविलेय बना रहता है। शुष्क कास्टिक पोटाश में शोषित होकर यह गैस केवल पोटैसियम नाइट्राइट देती है--

$$2KOH + N_2O_3 = 2KNO_2\ + H_2O$$

नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2, और नाइट्रोजन चतुः ऑक्साइड, N_2O_4—नाइट्रेट, नाइट्राइट और अम्लों के योग से जो भूरी वाष्पें निकलती हैं, उनसे तो हमारा परिचय बहुत पुराना है। प्रत्येक सुनार जो सोना चाँदी के काम में शोरे के तेजाब का प्रयोग करता है, इन वाष्पों से परिचित है। सन् १८१६ में गे लूसाक (Gay Lussac) ने इस गैस की शुद्ध रचना प्रमाणित की।

चित्र ६१—नाइट्रोजन परौक्साइड

(१) यह कहा जा चुका है कि यह गैस नाइट्रिक ऑक्साइड और हवा के संपर्क से बनती है—

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

वस्तुतः १४०° तापक्रम के नीचे नाइट्रोजन परौक्साइड के अधिकांश अणु गुणित रहते हैं। इस गुणित यौगिक का नाम नाइट्रोजन चतुः ऑक्साइड, N_2O_4, है—

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

(२) सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड और ताँबे (या बिसमथ) के योग से गरम करने पर नाइट्रोजन परौक्साइड बनता है (प्रीस्टले)—

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

(३) सोडियम नाइट्राइट पर नाइट्रिक ऐसिड के प्रभाव से भी यह बनता है—

$$NaNO_2 + 2HNO_3 = NaNO_3 + H_2O + 2NO_2$$

(४) कठोर कांचकी नली में लेड नाइट्रेट (या किसी भी भारी धातु के नाइट्रेट) को गरम करने पर भी जो भूरी भापें निकलती हैं, वे इसी परौक्साइड की हैं और कुछ ऑक्सीजन भी निकलता है। धातु का ऑक्साइड बच रहता है।

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$
$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

नाइट्रोजन परौक्साइड को बर्फ और नमक के मिश्रण में प्रवाहित करके पीला द्रव प्राप्त हो सकता है (चित्र ६१)।

(५) नाइट्रिक ऑक्साइड और नाइट्रोजन परौक्साइड के मिश्रण (N_2O_3) पर नाइट्रिक ऐसिड (और फॉसफोरस पंचौक्साइड) की प्रतिक्रिया से यह गैस आसानी से मिलती है। यह मिश्रण तो जैसा ऊपर कहा जा चुका है आर्सीनियस ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनता है।

$$N_2O_3 + 2HNO_3 \rightleftharpoons 2N_2O_4 + H_2O$$

(६) नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड को पोटैसियम नाइट्रेट के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन परौक्साइड बहुत आसानी से बनता है—

$$SO_2\begin{cases}OH\\O.NO\end{cases}+KNO_3=SO_2\begin{cases}OH\\OK\end{cases}+N_2O_4$$

धूमवान नाइट्रिक-ऐसिड में सलफर द्विऑक्साइड प्रवाहित करके लेई ऐसा नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है। इसमें शुष्क पोटैसियम नाइट्रेट छोड़ कर गरम करना चाहिये। गैस को ठंढा करके इकट्ठा करना चाहिये।

नाइट्रोजन परौक्साइड भूरी गैस है। इसका रंग गरम करने पर चटक होता जाता है। यह अन्तर निम्न प्रकार विघटन होने के कारण है—

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

नाइट्रोजन परौक्साइड का वाष्पघनत्व भिन्न भिन्न तापक्रमों पर मालूम कर लेने पर यह अनुमान लगाया जा सकता है* कि इसमें कितने प्रतिशत अणु NO_2 है और कितने N_2O_4। हाइड्रोजन की अपेक्षा से यह वाष्प घनत्व नीचे दिया जाता है।

---

* (१) आयतन की दृष्टि से प्रतिशतता इस प्रकार निकालते हैं—मान लो कि ११·२ लीटर गैस में य लीटर NO_2 के हैं और ११·२–य N_2O_4 के।

हाइड्रोजन की अपेक्षा से जो वाष्पघनत्व दिया है, वह ११·२ लीटर गैस का "भार" है।

NO_2 का अणुभार ४६ और N_2O_4 का ९२ है। अतः २२·४ लीटर NO_2 का भार ४६, और २२·४ लीटर N_2O_4 का भार ९२ है। य लीटर NO_2 का भार $= \frac{य \times ४६}{२२·४}$ है। ११·२–य लीटर N_2O_4 का भार $= \frac{(११·२-य)९२}{२२·४}$

$$\therefore \text{वाष्पघनत्व} = \frac{य \times ४६}{२२·४} + \frac{(११·२-य)९२}{२२·४} = \frac{४६\ (२२·४-य)}{२२·४}$$

आयतन की दृष्टि से प्रतिशतता NO_2 की (प्र) $= \frac{१००य}{११·२}$, अथवा $य = \frac{११·२प्र}{१००}$

$$\therefore \text{वाष्प घनत्व} = \frac{४६}{२२.४}\left(२२·४-\frac{११·२प्र}{१००}\right) = ४६\ (१-०·००५\ प्र)$$

$$\therefore प्र = २००\ \left(१-\frac{\text{वा. घ.}}{४६}\right)$$

(२) भार की दृष्टि से प्रतिशतता निकालना और आसान है।

तापक्रम	वाष्पघनत्व (H = १)	NO_2 प्रतिशत	
		आयतन से	भार से
२६.७°	३८.२	३४.०	२०.१
६०.२°	३०.०	६६.८	५२.८
१००.१°	२४.२	८४.८	८६.३
१३५.०°	२३.०५	६८.८	६६.१
१४०.०°	२२.६६	६६.२	१००

१३५°–१४०° तापक्रम के ऊपर और गरम करने पर घनत्व कुछ और कम होता है। १४०° के निकट लगभग शत प्रतिशत गैस नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2, है, शुद्ध NO_2 का घनत्व २३ होना चाहिये। शुद्ध N_2O_4 का घनत्व इसका दुगुना (४६) होता है। सारणी में दिये गये तापक्रमों पर घनत्व २२ और ४४ के ही बीच की कोई संख्या है।

प्रतिक्रियायें—

(१) नाइट्रोजन परौक्साइड न तो जलता है, और न जलने में

संयोग $\frac{४६\ (२२.४-\text{य})}{२२.४}$ में $NO_2 = \frac{\text{य} \times ४६}{२२.४}$; अर्थात् २२.४–य में य।

$$\text{अतः } १०० \text{ में } \frac{१००\ \text{य}}{२२.४-\text{य}}$$

$$\therefore \text{ प्रतिशतता } = \frac{१००\ \text{य}}{२२.४-\text{य}}$$

$$\text{वा. घ.} = \frac{४६\ (२२.४-\text{य})}{२२.४} = ४६ - \frac{४६\ \text{य}}{२२.४}$$

$$\therefore \text{य} = \left(\frac{४६-\text{वा. घ.}}{४६}\right) २२.४$$

$$= २२.४ - \frac{\text{वा. घ. } २२.४}{४६}$$

$$\therefore \text{ प्रतिशतता } = \frac{१००\ \left(२२.४ - \frac{\text{वा. घ.} \times २२.४}{४६}\right)}{\frac{\text{वा. घ.} \times २२.४}{४६}} = \left(\frac{४६००}{\text{वा. घ.}} - १००\right)$$

सहायक है। केवल जलता हुआ फॉसफोरस और दहकता कोयला, जो जलने पर उच्च तापक्रम देते हैं, इसमें जलते रहते हैं क्योंकि वे इसे विभक्त कर देते हैं।

$$N_2O_4 = N_2 + 2O_2$$
$$\therefore \quad N_2O_4 + 2C = N_2 + 2CO_2$$

(२) कार्बन एकौक्साइड इस गैस में जल कर स्वयं द्विऑक्साइड बनता है और इसे नाइट्रिक ऑक्साइड में परिणत कर देता है—

$$N_2O_4 + 2CO = 2CO_2 + 2NO$$

(३) सोडियम और सीसा भी इसी प्रकार प्रतिक्रिया करते हैं—

$$4Na + N_2O_4 = 2Na_2O + 2NO$$
$$2Pb + N_2O_4 = 2PbO + 2NO$$

(४) फेरस सलफेट या फेरस क्लोराइड के साथ यह स्थायी योगजात यौगिक $4FeSO_4.NO_2$ या $4FeCl_2.NO_2$ बनाता है (जैसे कि नाइट्रिक ऑक्साइड के साथ $FeSO_4.NO$)।

(५) पानी के संसर्ग से यह नाइट्रिक और नाइट्रस ऐसिड दोनों देता है—

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

फिर नाइट्रस ऐसिड विभक्त हो जाता है। यदि पानी न हो तो विभक्त होने की क्रिया इस प्रकार होती है--

$$2HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O$$

पर पानी के आधिक्य में नाइट्रस ऐसिड निम्न प्रकार विभक्त होगा—

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

इस प्रकार यदि नाइट्रोजन परौक्साइड को पानी में प्रवाहित करें तो अन्तिम फल यह होगा कि नाइट्रिक ऐसिड बनेगा और नाइट्रिक ऑक्साइड गैस निकलेगी—

$$3N_2O_4 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$$

नाइट्रिक ऐसिड के संश्लेषण में इस प्रतिक्रिया का महत्व है।

(६) उपर्युक्त प्रतिक्रियाओं के अनुसार ही, यदि नाइट्रोजन परौक्साइड को कास्टिक सोडा के विलयन में प्रवाहित किया जाय तो नाइट्राइट और नाइट्रेट दोनों बनेंगे और कुछ नाइट्रिक ऑक्साइड भी बनेगा।

$$N_2O_4 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$
$$3N_2O_4 + 4NaOH = 4NaNO_3 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

अत स्पष्टतः क्षारों के विलयनों में नाइट्रोजन परौक्साइड को पूर्णतः शोषित नहीं किया जा सकता क्योंकि नाइट्रिक ऑक्साइड बहुत कम विलेय है।

२००° पर बेराइटा इस गैस में दहकने लगता है। बेरियम नाइट्रेट और नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

$$2BaO + 6NO_2 = 2Ba(NO_3)_2 + 2NO$$

चूने, या जस्ते के ऑक्साइड को इसके संपर्क में गरम करने पर भी ऐसी ही प्रतिक्रिया होती है। कभी कभी नाइट्रोजन भी निकलता है—

$$4CaO + 10NO_2 = 4Ca(NO_3)_2 + N_2$$

(७) नाइट्रोजन परौक्साइड सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में विलेय है और नाइट्रोसो-सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है ।

$$2NO_2 + H_2SO_4 = HNO_3 + NO_2SO_3H$$

$$SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \rightarrow SO_2\begin{cases}NO_2\\HO\end{cases}$$

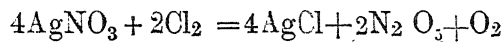
सलफ्यूरिक ऐसिड — नाइट्रोसो-सलफ्यूरिक ऐसिड

(८) उपचायक होने के कारण यह पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन मुक्त कर देता है ।

(९) नाइट्रोजन परौक्साइड का निम्न साम्य उल्लेखनीय है—

$$N_2O_4\,(\text{ठोस}) \rightleftharpoons N_2O_4\,(\text{द्रव}) \rightleftharpoons N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

−९·०४° वाष्प १४०° ६२०°
२१·६०

नाइट्रोजन पंचौक्साइड, N_2O_5—(१) सन् १८४९ में डेविल (Deville) ने शुष्क रजत नाइट्रेट पर क्लोरीन की प्रतिक्रिया से इसे बनाया था—

$$4AgNO_3 + 2Cl_2 = 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2$$

(२) इसके बनाने की सबसे आसान विधि यह है कि जल रहित नाइट्रिक ऐसिड (१ भाग) पर फॉसफोरस पंचौक्साइड (२ भाग) की प्रति-

क्रिया की जाय। दोनों को ठंडे तापक्रम पर मिलाते हैं, और फिर ६०°–७०° तक गरम करते हैं। नाइट्रोजन पंचौक्साइड की वाष्पें उड़ती हैं, जिन्हें अच्छी तरह ठंडा करके पंचौक्साइड का पीला ठोस पदार्थ मिलता है।

$$P_2O_5 + 2HNO_3 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

(३) ठंडे किये हुये द्रव नाइट्रोजन चतुः ऑक्साइड में ओज़ोन प्रवाहित करने पर भी मणिभीय पंचौक्साइड बनता है—

$$N_2O_4 + O_3 = N_2O_5 + O_2$$

शुद्ध नाइट्रोजन पंचौक्साइड के सफेद जलग्राही मणिभ होते हैं, जो 0° के नीचे स्थायी है, पर हवा के तापक्रम पर विभक्त होने लगते हैं। विभक्त होने पर यह पीले पड़ जाते हैं—

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$$

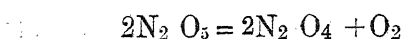
ये मणिभ २९·५° पर पिघलते हैं, और पिघलने के साथ साथ विभक्त भी होते हैं। पिघलने पर काला भूरा द्रव मिलता है। ५०° पर इसमें से भूरी भापें (NO_2) निकलने लगती हैं। अगर मणिभ को यकायक गरम कर दिया जाय, तो इनमें विस्फोट होता है।

नाइट्रोजन पंचौक्साइड जल के योग से नाइट्रिक ऐसिड देता है इसीलिये इसे नाइट्रिक ऐनहाइड्राइड भी कहते हैं। प्रतिक्रिया में गरमी पैदा होती है।

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

फॉसफोरस और पोटैसियम द्रव पंचौक्साइड में थोड़ा सा गरम करने पर जलने लगते हैं।

द्रव पंचौक्साइड के उबलने पर भी कोयला इसे विभक्त नहीं कर पाता पर कोयला पहले जला लिया जाय, तो इसमें ज़ोरों से जलता रहता है।

$$2N_2O_5 + C = 2N_2O_4 + CO_2$$

गन्धक इसमें जल कर सफेद धूप देता है, जिसे ठंडा करने पर नाइट्रोसलफोनिक ऐनहाइड्राइड, $S_2O_5(NO_2)_2$, बनता है।

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में इस पंचौक्साइड को घोल कर ठंडा करने पर $N_2O_5 \cdot 2HNO_3$ के मणिभ मिलते हैं (द्रवणांक ५°)।

नाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, NO_3—नाइट्रोजन परौक्साइड और ऑक्सी-

जन के मिश्रण पर विद्युत् विसर्ग की प्रतिक्रिया से यह तैयार किया गया है। यह नीरंग ठोस पदार्थ है जो १४०° के नीचे ही स्थायी है।

नाइट्रोजन के ऑक्सि-ऐसिड—नाइट्रोजन के पाँच ऑक्सि-ऐसिड उल्लेखनीय हैं—

१.	हाइपोनाइट्रस ऐसिड	$H_2N_2O_2$.
२.	हाइड्रोनाइट्रस ऐसिड	H_2NO_2.
३.	नाइट्रस ऐसिड	HNO_2.
४.	नाइट्रिक ऐसिड	HNO_3.
५.	परनाइट्रिक ऐसिड	HNO_5.

हाइपोनाइट्रस ऐसिड, $H_2N_2O_2$—सन् १८७१ में डाइवर्स (Divers) ने सोडियम नाइट्राइट या नाइट्रेट के विलयन को सोडियम संरस से अपचित करके एक द्रव प्राप्त किया। शिथिल किये जाने पर यह द्रव रजत नाइट्रेट के साथ पीला अवक्षेप देता है। पहले तो यह अवक्षेप AgNO समझा जाता था, और जिस अम्ल का यह लवण है उसे डाइवर्स ने हाइपोनाइट्रस ऐसिड नाम दिया। बाद को पता चला कि यह अम्ल HNO नहीं, प्रत्युत इसका द्विगुण $H_2N_2O_2$ है।

(१) सोडियम नाइट्राइट और सोडियम संरस के साथ इस प्रकार प्रतिक्रिया होती है—

$$2NaNO_2 + 4H = Na_2N_2O_2 + 2H_2O$$

यह सोडियम हाइपोनाइट्राइट रजत नाइट्रेट के साथ शिथिल विलयन में सिलवर हाइपोनाइट्राइट का पीला अवक्षेप देता है—

$$Na_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = Ag_2N_2O_2 \downarrow + 2NaNO_3$$

सिलवर हाइपोनाइट्राइट के अवक्षेप को हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ खरल में पीसने पर हाइपोनाइट्रस ऐसिड मुक्त हो जाता है। अवक्षेप को छान कर अलग कर लेते हैं।

$$Ag_2N_2O_2 + 2HCl = H_2N_2O_2 + 2AgCl \downarrow$$

(२) नाइट्रस ऐसिड और हाइड्रौक्सिलेमिन की प्रतिक्रिया से भी हाइपोनाइट्रस ऐसिड देता है—

$$NH_2OH + OHNO = HON{:}NOH + H_2O$$

(३) सलफाइट और नाइट्राइट के योग से भी हाइपोनाइट्राइट बनते हैं।

$$2NaNO_2 + 2Na_2SO_3 = 2Na_2SO_4 + Na_2N_2O_2$$

(४) सोडियम हाइड्रौक्सिलेमिन सलफोनेट, $OH.NH(SO_3Na)$, और कास्टिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से भी सोडियम हाइपोनाइट्राइट बनता है—

$$2OH.NHSO_3Na + 4NaOH = Na_2N_2O_2 + 2Na_2SO_3 + 4H_2O$$

(५) यदि द्रव अमोनिया में सोडियम घोला जाय और फिर नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित किया जाय तो भी सोडियम हाइपोनाइट्राइट बनता है—

$$2Na + 2NO = Na_2N_2O_2$$

(६) पिरिडिन के सोडियम यौगिक को बैंज़ीन में छितरा कर यदि उसमें नाइट्रिक ऑक्साइड प्रवाहित करें, तब भी सोडियम हाइपोनाइट्राइट बनता है।

(७) पोटैसियम नाइट्रोसो-सलफेट और सोडियम संरस के योग से भी यह बनता है—

$$(NO)_2 = SO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + 2Na = Na_2N_2O_2 + SO\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$$

इन सब विधियों से सोडियम हाइपोनाइट्राइट बनता है, जो रजत नाइट्रेट के योग से रजत हाइपोनाइट्राइट में परिणत किया जाता है। यदि जल रहित हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड को ईथर में घोलें, और फिर रजत हाइपोनाइट्राइट इसमें छोड़ें, तो हाइपोनाइट्रस ऐसिड का विलयन मिलेगा। शून्य में इसे उड़ाने पर मणिभीय हाइपोनाइट्रस ऐसिड मिलेगा।

शुद्ध हाइपोनाइट्रस ऐसिड के सफेद पत्र होते हैं। रगड़ खाने पर यह विस्फोट देता है। यह इतना निर्बल अम्ल है कि सोडियम कार्बोनेट के योग से बुदबुदाहट नहीं देता। हवा में रख छोड़ने पर धीरे धीरे निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$2H_2N_2O_2 + 3O_2 = 2HNO_3 + 2HNO_2$$

अकेले गरम किये जाने पर यह निम्न प्रतिक्रिया देता है—

$$H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O$$

अतः सोडियम हाइपोनाइट्राइट के विलयन को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर नाइट्रस ऑक्साइड गैस निकलती है जो सुलगती चिनगारी को प्रज्वलित कर देती है।

हाइपोनाइट्रस ऐसिड अपचायक है। पोटैसियम परमैंगनेट के योग से अम्लीय विलयन में यह नाइट्रिक ऐसिड बन जाता है—

$$5H_2N_2O_2 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4$$
$$= 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 10HNO_3 + 12H_2O$$

पर क्षारीय विलयनों में परमैंगनेट की प्रतिक्रिया से यह नाइट्राइट देता है—

$$\left.\begin{array}{l} 2KMnO_4 + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + 3O \\ H_2N_2O_2 + 2O = 2HNO_2 \\ 2HNO_2 + 2KOH = 2KNO_2 + 2H_2O \end{array}\right\}$$

अतः $4KMnO_4 + 3H_2N_2O_2 + 2KOH = 4MnO_2 + 6KNO_2 + 4H_2O$

हाइपोनाइट्रस ऐसिड का सूत्र HNO नहीं, प्रत्युत द्विगुण $H_2N_2O_2$ है, इसकी पुष्टि निम्न आधार पर होती है।

(१) इसका एथिल एस्टर $(C_2H_5)_2N_2O_2$, विभक्त होने पर एलकोहल, एलडीहाइड और नाइट्रोजन देता है, जिससे स्पष्ट है कि इसमें ऐज़ो समूह $-N=N-$ है—

$$C_2H_5.O—N=N—OC_2H_5 \text{ या } C_2H_5O—N=N—OCH_2CH_3$$
$$\downarrow$$
$$C_2H_5OH + N_2 + OCH.CH_3$$

यह एथिल हाइपोनाइट्राइट एथिल आयोडाइड और रजत हाइपोनाइट्राइट के योग से बनता है। इसका वाष्प-घनत्व भी यही बताता है कि इसका सूत्र $(C_2H_5.N.O.)_2$ है।

(२) हाइपोनाइट्रस ऐसिड का सूत्र द्विगुण होने से यह द्विभास्मिक अम्ल हो जाता है, अतः इसके लवण भी दो श्रेणियों के होने चाहिये, $KH.N_2O_2$ और $K_2N_2O_2$। ऐसा है भी। शिथिल बिन्दु $KH.N_2O_2$ स्थिति में ही आ जाता है।

(३) ऐसिड के विलयन का द्रवणांक भी बताता है कि इसका सूत्र द्विगुण है।

हाइड्रोनाइट्रस ऐसिड और हाइड्रोनाइट्राइट—H_2NO_2—द्रव अमोनिया में सोडियम घोल कर सोडियम नाइट्राइट से प्रतिक्रिया करने पर

सोडियम हाइड्रोनाइट्राइट, Na_2NO_2, बनता है। यह अस्थायी यौगिक है, और १००°–१३०° पर उग्रतापूर्वक विभक्त होता है। मुक्त ऐसिड, H_2NO_2, नहीं ज्ञात है।

नाइट्रस ऐसिड (Nitrous acid), HNO_2—यह अस्थायी एसिड है, और सुरक्षित नहीं रक्खा जा सकता। पर इसके लवण स्थायी हैं। द्विनाइट्रोजन त्रिऑक्साइड, N_2O_3, और पानी के योग से ०° पर नाइट्रस ऐसिड निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार बनता है—

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

नाइट्राइटों के विलयन में हलका सलफ्यूरिक, हाइड्रोक्लोरिक या ऐसीटिक ऐसिड ही क्यों न डाला जाय, पहले तो नाइट्रस ऐसिड बनता है, पर यह एकदम विभक्त हो जाता है, और विलयन बुदबुदाने लगता है—

$$NaNO_2 + HCl = NaCl + HNO_2$$
$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$$

नाइट्रोजन परौक्साइड की भूरी वाष्पें निकलती हैं, विलयन का आरंभ में हलका नीला रंग पड़ जाता है क्योंकि N_2O_2 बनता है जिसका द्रवावस्था में चटक नीला रंग होता है। यदि इस नीले विलयन को क्लोरोफार्म के साथ हिलाया जाय तो यह नीला रंग क्लोरोफार्म में भी आ जाता है।

$$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$

बेरियम नाइट्राइट के विलयन में बर्फीला ठंढा हलका सलफ्यूरिक ऐसिड डाला जाय तो N।५ शक्ति का नाइट्रस विलयन तैयार हो सकता है। बेरियम सलफेट का अवक्षेप छान कर अलग कर डालना चाहिए—

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HNO_2$$

नाइट्रस ऐसिड का हलका विलयन ठंढे तापक्रम पर निम्न प्रतिक्रिया के आधार पर विभक्त होता है, जिसमें नाइट्रिक ऐसिड और नाइट्रिक ऑक्साइड बनते हैं—

$$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_2 + 2NO + H_2O$$

नाइट्रस ऐसिड बड़ा सक्रिय यौगिक है। यह अपचयन और उपचयन दोनों ही परिस्थिति के अनुसार कर सकता है।

अपचयन प्रतिक्रिया—इस प्रतिक्रिया द्वारा नाइट्रस ऐसिड नाइट्रिक ऐसिड में परिणत होता है—

$$HNO_2 + O \rightarrow HNO_3$$

(१) इस प्रकार क्लोरीन के योग से निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$HNO_2 + Cl_2 + H_2O = HNO_3 + 2HCl$$

(२) इस तरह ब्रोमीन से भी—

$$HNO_2 + Br_2 + H_2O = HNO_3 + 2HBr$$

(३) पोटैसियम परमैंगनेट से इसी प्रकार—

$$\left.\begin{array}{l} 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O \\ 5O + 5HNO_2 = 5HNO_3 \end{array}\right\}$$

यह प्रतिक्रिया किसी भी नाइट्राइट के साथ की जा सकती है। नाइट्राइटों का अनुमापन इसके आधार पर परमैंगनेट के विलयन से किया जा सकता है।

(४) पोटैसियम द्विक्रोमेट, $K_2Cr_2O_7$, से भी नाइट्राइट नाइट्रेट में परिणत होता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$
$$3O + 3NaNO_2 = 3NaNO_3$$

उपचयन प्रतिक्रिया—जिन प्रतिक्रियाओं में नाइट्रस ऐसिड उपचायक का काम करता है, उनमें नाइट्रिक ऑक्साइड निकलता है—

$$2OHNO = 2NO + H_2O + O$$

(१) यह स्टैनस क्लोराइड के विलयन को उपचित करके स्टैनस क्लोराइड में परिणत करता है—

$$SnCl_2 + 2HCl + 2HNO_2 = SnCl_4 + 2H_2O + 2NO$$

(२) यह पोटैसियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन में से आयोडीन मुक्त करता है—

$$2KI + H_2SO_4 = 2HI + K_2SO_4$$
$$2HI + 2OHNO = 2H_2O + 2NO + I_2$$

(३) हाइड्रोजन सलफाइड और नाइट्रस ऐसिड के योग से गन्धक का अवक्षेप आता है—

$$H_2S + 2OHNO = 2H_2O + S + 2NO$$

(४) गन्धक द्विऑक्साइड का उपचयन होकर सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$SO_2 + 2OHNO = H_2SO_4 + 2NO$$

अन्य प्रतिक्रियायें—

(१) नाइट्रस ऐसिड अमोनिया के साथ अमोनियम नाइट्राइट देता है, जो गरम करने पर विभक्त होकर नाइट्रोजन देता है—

$$HNO_2 + NH_4OH = H_2O + NH_4NO_2$$
$$= 3H_2O + N_2$$

(२) यूरिआ के साथ भी इसी प्रकार की प्रतिक्रिया होती है जिसमें नाइट्रोजन निकलता है।

$$CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + 2HNO_2 = 3H_2O + CO_2 + 2N_2$$

(३) ऐलिफैटिक ऐमिनों, जैसे CH_3NH_2, के साथ यह मेथिल एलकोहल देता है—

$$CH_3NH_2 + OHNO = CH_3OH + H_2O + N_2$$

पर ऐरोमैटिक ऐमिनों के साथ ठंडे तापक्रम पर डायज़ो यौगिक देता है—

$$C_6H_5NH_3Cl + OH.NO = C_6H_5.N:N.Cl + 2H_2O$$

द्वितीय-ऐमिनों के साथ नाइट्रोसो यौगिक देता है—

$$(CH_3)_2NH + OHNO = (CH_3)_2N.NO + H_2O$$

नाइट्राइट (Nitrite)—सन् १७७४ में शीले (Scheele) ने यह देखा कि शोरे को तपाने के बाद जो लवण बच रहता है, वह ऐसिडों के योग से भूरी वाष्पें देता है। उसका अनुमान ठीक था, कि यह किसी नये अम्ल का लवण है—

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

यदि पोटैसियम या सोडियम नाइट्रेट को सीसा या ताँबे के साथ तपायें तो नाइट्राइट जल्दी बनता है। फिर पानी में घोल और छान कर नाइट्राइट पृथक् किया जा सकता है।

$$NaNO_3 + Pb = PbO + NaNO_2$$

सोडियम नाइट्राइट का उल्लेख पहले किया जा चुका है। पोटैसियम नाइट्राइट भी इसी प्रकार बनाते हैं। इसके रवे उतनी आसानी से नहीं बनते जितने कि सोडियम नाइट्राइट के। पोटैसियम नाइट्राइट के सान्द्र विलयन में एलकोहल डालने से यह अवक्षिप्त हो जाता है। यह दण्डिकाओं के रूप में बेचा जाता है।

नाइट्रिक ऐसिड को आर्सीनियस ऑक्साइड के साथ गरम करके जो लाल वाष्पें ($NO+NO_2$) के मिश्रण की बनती हैं, उन्हें कॉस्टिक सोडा या कास्टिक पोटाश के विलयन में प्रवाहित करके सोडियम या पोटैसियम नाइट्राइट आसानी से बनाया जा सकता है—

$$2NaOH + [NO+NO_2] = 2NaNO_2 + H_2O$$

कास्टिक सोडा की जगह सोडियम कार्बोनेट भी ले सकते हैं—

$$Na_2CO_3 + [NO + NO_2] = 2NaNO_2 + CO_2$$

एमिल नाइट्राइट और एलकोहलीय पोटाश की प्रतिक्रिया से भी शुद्ध पोटैसियम नाइट्राइट बनता है—

$$C_5H_{11}NO_2 + KOH = KNO_2 + C_5H_{11}OH$$

गरम संतृप्त सोडियम नाइट्राइट और बेरियम क्लोराइड के विलयनों को मिलाने पर बेरियम नाइट्राइट का विलयन मिलता है; सोडियम क्लोराइड के मणिभ छान कर पृथक् कर देते हैं—

$$2NaNO_2 + BaCl_2 = Ba(NO_2)_2 + 2NaCl \downarrow$$

इसके रवों, $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$, को सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर सुखाया जा सकता है।

सोडियम नाइट्राइट और रजत नाइट्रेट के योग से **रजत नाइट्राइट,** $AgNO_2$, भी बनाया जा सकता है—

$$AgNO_3 + NaNO_2 = AgNO_2 + NaNO_3$$

यह ठंढे पानी में कम, पर गरम पानी में अधिक विलेय है, अतः गरम विलयन में से इसके मणिभ पृथक् किये जा सकते हैं।

अमोनियम नाइट्राइट बेरियम नाइट्राइट और अमोनियम सलफेट की विनिमय प्रतिक्रिया से बना सकते हैं—

$$(NH_4)_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 = 2NH_4NO_2 + BaSO_4 \downarrow$$

इसके विलयन को ठंढे तापक्रम पर शून्य में उड़ाना चाहिये। ऐसा करने पर इसके मणिभ मिलते हैं। अमोनियम कार्बोनेट के विलयन में [$NO+NO_2$] की वाष्पें (आर्सीनियस ऐसिड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से उत्पन्न) प्रवाहित करने पर भी यह बनता है—

$$(NH_4)_2\ CO_3 + [NO + NO_2] = 2NH_4NO_2 + CO_2$$

विलयन में निरपेक्ष एलकोहल डालने पर अमोनियम नाइट्राइट एलकोहल में आ जायगा और फिर ईथर के योग से इसे अवक्षिप्त कर सकते हैं।

अमोनियम नाइट्राइट के रवे जलग्राही होते हैं और ७०° तक गरम करने पर विभक्त हो जाते हैं—

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

नाइट्रस ऐसिड का संगठन—यह एक भास्मिक अम्ल है और क्योंकि पानी और [$NO+NO_2$] के योग से बनता है, इसका सूत्र HNO ठहरता है। इसे निम्न प्रकार लिख सकते हैं—

$$NO_2 \rightleftharpoons H{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \rightleftharpoons HO{-}N = O$$

इन दोनों सूत्रों में से एक में तो हाइड्रोजन ठीक नाइट्रोजन के साथ संयुक्त है, और दूसरे में यह ऑक्सीजन से संयुक्त है।

यदि एथिल एलकोहल को सोडियम नाइट्राइट और सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ स्रवित किया जाय तो एथिल नाइट्राइट बनता है। यह एक द्रव है जिसका क्वथनांक १७° है। कॉस्टिक सोडा द्वारा इसका उदविच्छेदन करने पर एथिल एलकोहल और सोडियम नाइट्राइट बनता है। अतः स्पष्ट है कि इसमें एथिल मूल ऑक्सीजन से संयुक्त है, न कि नाइट्रोजन से।

$$C_2H_5.ON{:}O + NaOH = C_2H_5OH \times Na.O.N{:}O$$

यह बात इससे भी पुष्ट होती है कि वंग और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड द्वारा अपचयन करने पर अमोनिया और एथिल एलकोहल बनता है—

$$\begin{matrix}C_2H_5.\ O : N : O\\ H : 3H : H_2\end{matrix} \rightleftharpoons C_2\ H_6OH + NH_3 + H_2\ O$$

अब दूसरे प्रकार से विचार करना चाहिये। एथिल आयोडाइड और रजत नाइट्राइट के योग से एक यौगिक बनता है जो उपर्युक्त एथिल नाइट्राइट का समरूप है—

$$C_2H_5I + AgNO_2 = C_2H_5NO_2 + AgI$$

इसे नाइट्रोएथेन कहेंगे। इसका क्वथनांक एथिल नाइट्राइट से बिलकुल भिन्न है। क्वथनांक ११३-११४° है। कास्टिक सोडा द्वारा इसका उदविच्छेदन नहीं होता। C_2H_5 का केवल एक हाइड्रोजन Na से स्थापित हो जाता है, मानो कि यह हाइड्रोजन अम्लीय हो—

$$C_2H_5NO_2 \xrightarrow[NaOH]{} C_2H_4Na.NO_2$$

मानो $C_2H_5NO_2 = C_2H_5N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix} \rightleftharpoons C_2H.N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$

$$\rightarrow C_2H_4{:}N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow ONa \end{smallmatrix}$$

यह नाइट्रोएथेन अपचयन करने पर एथिलेमिन देता है जो $C_2H_5NH_2$ है। यह यौगिक एथिल आयोडाइड और अमोनिया के योग से भी बनता है—

$$C_2H_5I + NH_3 \rightarrow C_2H_5NH_2 + HI$$

अतः स्पष्टतः इसकी रचना $C_2H\,N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ है अर्थात् इसमें एथिल मूल नाइट्रोजन से संयुक्त है, न कि ऑक्सीजन से—

$$C_2H_5N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix} + 6H = C_2H_5NH_2 + 2H_2O$$

अब क्योंकि ये दोनों ही यौगिक सोडियम नाइट्राइट के योग से बनते हैं अतः यह कहना कठिन है कि नाइट्रस ऐसिड का सूत्र निम्न दोनों में से कौन सा है। बहुत संभव है कि दोनों में साम्य हो—

$$O{=}N{-}OH \rightleftharpoons H{-}N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$$

नाइट्राइट आयन $[\,O{=}N{-}O\,]^-$ है। इसमें दो ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोज्यता वाले (बाह्यतम कक्षा) ६ × २ = १२ ऋणाणु, नाइट्रोजन के ५ ऋणाणु और आयनीकरण होते समय धातु से १ ऋणाणु इस प्रकार सब मिलकर ६ + ६ + ५ + १ = १८ ऋणाणु हैं—

$$NaNO_2 \rightarrow Na^+ + NO_2^-$$

तीन परमाणुओं (N+2O) के अष्टक अलग अलग होने के लिये २४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}$(२४–१८) = ३।

O—N=O या :Ö:N::Ö:

अतः यह स्पष्ट है कि नाइट्रो समूह में भी नाइट्रोजन की संयोज्यता पाँच नहीं हो सकती जैसा कि निम्न रचना

$$\begin{array}{c} O=N=O \\ | \\ R \end{array}$$

के लिये आवश्यक है। १६ ऋणाणु तो केवल O=N=O के लिये चाहिये—

:Ö::N::Ö

इसमें नाइट्रोजन का अष्टक पूरा है, अतः अब दूसरे मूल (R) से यह कैसे संयुक्त हो सकता है। (ऋणाणु सिद्धान्त के आधार पर स्पष्टतः किसी भी तत्त्व की संयोज्यता ४ से अधिक नहीं हो सकती, क्योंकि संयोज्यता ४ होने पर अष्टक पूरा हो जाता है। किसी भी तत्त्व के बाह्यतम कक्ष पर ८ से अधिक ऋणाणु हो ही नहीं सकते।)

इस प्रकार नाइट्राइट आयन, नाइट्रस ऐसिड और धातुओं (ध) के नाइट्राइट का सूत्र यह होगा—

:Ö:N::Ö:	→	H :Ö:N::Ö:	और	ध :Ö:N::Ö:
नाइट्राइट आयन		नाइट्रस ऐसिड		धातु नाइट्राइट

ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक नाइट्रो समूह–NO_2 की रचना अतः यह मानी जाती है—

$$—\overset{+}{N}\begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array}$$

परायतन (parachor) मान के आधार पर भी इसी की पुष्टि होती है। O=N=O का परायतनिक मान हिसाब लगाने पर ६७.६ ठहरता है और यदि एक अर्ध-ध्रुवी-बन्धन (semipolar bond) मान कर सूत्र

$\bar{O} \leftarrow N^{+} = O$ समझा जाय तो परायतनिक मान ७४·१ हिसाब लगा कर आता है पर वास्तविक मान नाइट्रो यौगिकों में ७४.५ है। अतः अर्ध-ध्रुवी बन्धन वाला सूत्र ही मान्य है।

नाइट्रिक ऐसिड (Nitric Acid)—नाइट्रेट, शोरा या सुर्वाचि तो सभी सभ्य देशों का परिचित पदार्थ रहा है। नाइट्रोजन के यौगिकों में सब से अधिक महत्त्व इसी का है। कहा जाता है कि गीबर (Geber) ने ७७८ ई० में शोरे, तूतिये और फिटकरी के मिश्रण को स्रवित करके इसे पहले पहल तैयार किया। यह सभी जानते हैं कि तूतिये को गरम करने से सलफ्यूरिक ऐसिड बना होगा और इसने शोरे के योग से नाइट्रिक ऐसिड दिया—

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuO + H_2SO_4 + 6H_2O$$

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

सबसे पहले ग्लौबर (Glauber) (१६०४-६८) ने सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड जिसे 'कसीस का तेल' कहते थे और शोरे के मिश्रण को गरम करके धूमवान नाइट्रिक ऐसिड बनाया। सन् १७७६ में लेव्वाज़िये ने यह दिखाया कि नाइट्रिक ऐसिड में ऑक्सीजन भी है। १७८५ में कैवेण्डिश (Cavendish) ने नाइट्रिक ऐसिड के संगठन की मीमांसा की, और यह स्पष्ट किया कि नाइट्रोजन और ऑक्सीजन और पानी के योग से यह ऐसिड बनता है।

चित्र ९२—नाइट्रिक ऐसिड बनाना

प्रयोगशाला में नाइट्रिक ऐसिड पोटैसियम या सोडियम नाइट्रेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से बनता है। दोनों के मिश्रण का स्रवण करने पर आरम्भ में तो प्रतिक्रिया इस प्रकार होती है—

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HNO_3 \uparrow$$

पर यदि शोरे की मात्रा अधिक ली जाय, तो सोडियम हाइड्रोजन सलफेट भी फिर प्रतिक्रिया करता है। नाइट्रिक ऐसिड की वाष्पें ठंढी कर ली जाती हैं, या इन्हें पानी में घोल लेते हैं।

$$NaNO_3 + NaHSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + HNO_3 \uparrow$$

शुद्ध नाइट्रिक ऐसिड नीरंग विलयन देता है, पर बहुधा सान्द्र ऐसिड में कुछ पीला रंग होता है। बात यह है, कि स्रवण के तापक्रम पर कुछ नाइट्रिक ऐसिड निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार विभाजित होकर नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2, देता है, जो ऐसिड में विलेय है और पीला रंग देता है।

$$4HNO_3 \rightleftharpoons 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

इस नाइट्रिक ऐसिड को जलऊष्मक पर क्षीण दाब में फिर स्रवित किया जाय तो शुद्ध नाइट्रिक ऐसिड मिलता है। इस प्रकार प्राप्त ऐसिड में ओज़ोन मिश्रित ऑक्सीजन भी प्रवाहित करते हैं। यह ऐसिड नीरंग द्रव है। घनत्व १·५२ है। ९८ प्रतिशत ऐसिड को ठंडा करने पर नीरंग मणिभ भी मिलते हैं, जिनका द्रवणांक-४१·३° है।

शोरे से नाइट्रिक ऐसिड का व्यापार—ऊपर दी गयी प्रतिक्रिया के अनुसार शोरे और सलफ्यूरिक ऐसिड को गरम करके नाइट्रिक ऐसिड बनाते हैं। पहले तो यह प्रथा थी कि शोरा अधिक लेते थे और सलफ्यूरिक ऐसिड कम और इस प्रकार ऊँचे तापक्रम पर गरम करने पर सोडियम सलफेट और नाइट्रिक ऐसिड बन जाता था। इस प्रतिक्रिया का उपयोग यह था, कि उतने ही सलफ्यूरिक ऐसिड से दुगुना नाइट्रिक ऐसिड मिल जाता था—

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

पर जो सोडियम सलफेट बनता है, उसको तह भभके में इतनी कड़ी जम जाती है कि आसानी से खोद कर बाहर नहीं निकाली जा सकती। काँच के भभके को तो बिना तोड़े यह निकलती ही नहीं। सलफ्यूरिक ऐसिड के ख़र्चे की जो बचत होती है, उससे अधिक खर्चा इस सोडियम सलफेट को खोद कर भभके में से निकालने में होता है।

इसके विपरीत सोडियम हाइड्रोजन सलफेट गरम होने पर शीघ्र गल जाता है (गलने पर $Na_2S_2O_7$ देता है)—

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

और गरम गला द्रव आसानी से एक छेद द्वारा बाहर निकाला जा सकता है। इसीलिये, अब नाइट्रिक ऐसिड के व्यापार में इतना शोरा लेते हैं, और ऐसा तापक्रम रखते हैं, कि सोडियम हाइड्रोजन सलफेट के बनने तक ही प्रतिक्रिया अग्रसर हो—

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HNO_3$$

हवा और पानी से नाइट्रिक ऐसिड का व्यापार—यदि नाइट्रोजन और ऑक्सीजन के मिश्रण का तापक्रम बहुत ऊँचा रक्खा जाय तो निम्न साम्य स्थापित होता है—

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - \text{४३, २००} \text{ केलॉरी}$$

इस प्रतिक्रिया के अनुसार, जो तापशोषक (endothermic) है, जब नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है तो ताप का शोषण होता है, अतः जितना ही तापक्रम ऊँचा होगा उतना ही नाइट्रिक ऐसिड अधिक बनेगा (वाण्ट हौफ और शेटेलिये के सिद्धान्त के आधार पर)। नर्न्स्ट (Nernst) ने इस सम्बन्ध में निम्न अंक दिये हैं—

तापक्रम	प्रतिशत नाइट्रिक ऑक्साइड
१८११°	०·३७
२१६५°	०·६७
२६७५°	२·२३
३०००°	५०·०

इन अंकों से स्पष्ट है कि ३०००° के लगभग का ही तापक्रम ऐसा है जिसमें इतना नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है, कि इसका उपयोग व्यापारी परिमाण तक किया जा सके। इतना ऊँचा तापक्रम तो विद्युत्-चाप (arc) में ही सरलता से मिल सकता है। यह भी स्पष्ट है कि यदि नाइट्रिक ऑक्साइड के इस मिश्रण का तापक्रम धीरे धीरे ठंढा किया जाय तो फिर यह विभक्त होकर नाइट्रोजन और ऑक्सीजन देगा, अतः आवश्यक यह है, कि जैसे ही नाइट्रिक ऑक्साइड ऊँचे तापक्रम पर बने, इसे चाप से अलग करके फौरन तापक्रम एक दम १०००° से अधिक नीचा कर देना चाहिये। अर्थात् इतना समय ही न देना चाहिये कि प्रतिक्रिया दायें से बायीं ओर को चल सके।

अतः हवा से नाइट्रिक ऑक्साइड बनने की सफलता दो बातों पर निर्भरी है—पहले तो विधि में तापक्रम ३०००° तक पहुँचाने की आयोजना होन चाहिये, और दूसरे नाइट्रिक ऑक्साइड को एकदम ठंढा करने का विधान होना चाहिये।

बर्कलैंड (Birkeland) और आइड (Eyde) की विधि—सन्

१९०२ में नार्वे के इन दो रसायनज्ञों ने इस विधि का उद्‌घाटन किया। जल से प्राप्त ३–४ लाख अश्वबल की बिजली का उपयोग इस काम के लिये किया जाता है। वृत्त के आकार की भट्टी होती है, जिसमें विद्युत् चाप द्वारा ३०००° के निकट का तापक्रम रहता है। विद्युत् चुम्बकों की सहायता से चाप को तान कर पतला और बृहद् आकार का कर लेते हैं। चाप इतना तनता है कि थोड़ी देर में टूट जाता है। टूटने पर फिर बनता, तनता और फिर टूटता है। यह क्रम बराबर बना रहता है। चाप पतले होने के कारण हवा की गैसों का मिश्रण इस तापक्रम पर कुछ क्षण ही रहने पाता है। चाप अत्यन्त फैले होने के कारण (६ फुट व्यास) बहुत सी हवा प्रतिक्रिया में भाग ले सकती है। इन दोनों विशेषताओं के कारण बर्कलैंड और आइड की विधि को सफलता मिल सकी है।

जो नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है, वह शीघ्र १५०° तक ठंढा कर लिया जाता है। फिर उपचायक प्रकोष्ठों में इसे नाइट्रोजन परौक्साइड में परिणत करते हैं। प्रकोष्ठों में ग्रेनाइट स्तम्भ होते हैं जिनमें क्वार्ट्ज़ के टुकड़े होते हैं, इनके ऊपर पानी बहता रहता है। इसमें वाष्पें घुल कर ऐसिड देती हैं—

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$
$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$

नाइट्रिक ऑक्साइड फिर उपचायक प्रकोष्ठों में NO_3 बनता है। यदि परौक्साइड चूने में शोषित किया जाय तो भास्मिक कैलसियम नाइट्रेट बन जायगा—

$$2NO + O_2 = 2NO$$
$$2Ca(OH)_2 + 4NO_2 = Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$$
$$3Ca(NO_2)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2CaO + 4NO$$

पोलिंग (Pauling) विधि—पोलिंग विधि भी बर्कलैंड–आइड विधि के समान है। केवल अन्तर यह है कि इसमें चाप को फैलाने के लिये विद्युत् चुम्बक का प्रयोग नहीं किया जाता। इसके विद्युत् द्वार V के आकार के होते हैं। इन विद्युत् द्वारों के भीतर ठंढा रखने के लिये पानी प्रवाहित होता रहता है। सिरों के बीच में चाप बनता है। इसमें होकर हवा का झोंका अन्दर प्रविष्ट कराते हैं। झोंके के प्रवाह में यह चाप V की भुजाओं की दिशा में फैल जाता है, इस प्रकार हवा चाप के बृहद् क्षेत्रफल के संपर्क में

आती है। चाप इतना फैलता है, कि फिर टूट जाता है। पुनः दूसरा चाप बनता है और यही क्रम चलता रहता है।

अमोनिया के उपचयन द्वारा नाइट्रिक ऐसिड—नाइट्रिक ऐसिड के व्यापार में इस विधि का आजकल सबसे अधिक महत्व है। सन् १७८८ में मिलनर (Milner) ने यह देखा कि यदि अमोनिया को तप्त मैंगनीज़ द्विऑक्साइड पर प्रवाहित किया जाय तो नाइट्रोजन परौक्साइड की लाल वाष्पें मिलती हैं जो पानी के योग से नाइट्रिक ऐसिड देती हैं। सन् १८३९ में कूलमन (Kuhlmann) ने यह देखा कि यदि अमोनिया और हवा का मिश्रण तप्त प्लेटिनम पर प्रवाहित किया जाय तो नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है—

चित्र ६३—अमोनिया से नाइट्रिक ऐसिड

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

प्लेटिनम के अभाव में यह प्रतिक्रिया दूसरी तरह होती है जिसमें नाइट्रोजन ही बनता है—

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

यह नीरंग गैस, NO, ठंढे पड़ने पर हवा से कुछ और ऑक्सीजन लेकर नाइट्रोजन परौक्साइड बन जाती है—

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

जैसा पहले कहा जा चुका है, यह परौक्साइड पानी के योग से नाइट्रिक ऐसिड देता है—

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$

जो नाइट्रिक ऑक्साइड बच रहता है, उसका फिर उपचयन होता है, और यह क्रम लगातार चलता रहता है।

अमोनिया को नाइट्रिक ऑक्साइड में बदलने के लिये "उपचायक परिवर्त्तक" (oxidation converter) का प्रयोग करते हैं। इसमें १ आयतन अमोनिया, और ७·५ आयतन शुद्ध धूल रहित हवा का प्रयोग करते हैं। अथवा $NH_3 + 2O_2$ का मिश्रण (काफ़ी पानी की भाप मिलाकर जिससे उग्र विस्फोट न हो) लेते हैं। परिवर्त्तक में ऐल्यूमीनियम के सन्दूकचों पर प्लैटिनम की पतली जाली लगी रहती है। इसे बिजली से गरम करते हैं। परिवर्त्तक में भेजने से पूर्व गैसों को कभी कभी ५००° तक गरम भी कर लिया जाता है। इस प्रकार ६० प्रतिशत के लगभग अमोनिया नाइट्रिक ऐसिड में परिणत कर लेते हैं। १ वर्ग फुट प्लैटिनम जाली की सहायता से प्रति २४ घंटों में १·७ टन नाइट्रिक ऐसिड तक इस विधि से तैयार किया जा सका है।

इस विधि में जिस अमोनिया का प्रयोग करते हैं, वह हाबर विधि से बनायी जा सकती है जिसका उल्लेख हम पीछे कर चुके हैं।

नाइट्रिक ऐसिड के साथ प्रतिक्रियायें—नाइट्रिक ऐसिड का उपयोग लगभग तीन प्रकार की प्रतिक्रियाओं के लिये है—(१) इसकी अम्लता के लिये, (२) इसके प्रबल उपचायक गुणों के कारण, और (३) नाइट्रीकरण के लिये। जितने विभिन्न प्रकार से यह विभाजित होता है, उतने से और कोई द्रव्य नहीं। प्रत्येक प्रतिक्रिया इस बात पर निर्भर है कि अम्ल की सान्द्रता क्या है, तापक्रम क्या है, और उत्प्रेरक क्या हैं। इसी प्रकार के परिस्थिति-भेद से प्रतिक्रिया की गति-विधि में भी अन्तर पड़ जाता है।

नाइट्रिक ऐसिड गरम किये जाने पर निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$4HNO_3 = 2H_2O + O_2 + 4NO_2$$

इसकी अम्लता वाले गुण तो साधारण हैं जो सभी अम्लों में पाये जाते हैं। यह प्रबल अम्ल है। पर विशुद्ध अम्ल-प्रतिक्रियायें उसी स्थिति में होती हैं, जहाँ उपचयन की संभावना न हो। हलका अम्लीय विलयन कार्बोनेट, हाइड्राइडों, या ऑक्साइडों की प्रतिक्रिया से नाइट्रेट देता है—

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$
$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

पर यदि फेरस हाइड्रौक्साइड के साथ इस अम्ल का योग कराया जायगा तो पहले उपचयन होगा और फिर फेरिक नाइट्रेट लवण बनेगा। दोनों प्रतिक्रियायें एक समीकरण में इस प्रकार लिखी जा सकती हैं—

$$3Fe(OH)_2 + 20HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO + 8H_2O$$

क्योंकि नाइट्रिक ऐसिड वाष्पशील है, इसीलिये नाइट्रेटों को कम वाष्पशील अम्लों के साथ (जैसे सल्फ्यूरिक, फॉसफोरिक या बोरिक) गरम करने पर नाइट्रिक ऐसिड मिल सकता है—

$$3NaNO_3 + H_3BO_3 = Na_3BO_3 + 3HNO_3 \uparrow$$

अधातुओं पर नाइट्रिक ऐसिड का प्रभाव—अधातुओं पर नाइट्रिक ऐसिड का उपचायक प्रभाव पड़ता है और बहुधा उच्चतम ऑक्सि-अम्ल तैयार होते हैं—

(१) आयोडीन गरम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से आयोडिक ऐसिड देता है—

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O$$
$$I_2 + H_2O + 5O = 2HIO_3$$

अथवा

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$$

(२) फॉसफोरस से पहले तो गरम करने पर फॉसफोरस ऐसिड बनता है—

$$P + 3HNO_3 = H_3PO_3 + 3NO_2$$

पर अन्त में गरम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से फॉसफोरिक ऐसिड बनता है—

$$4P + 10HNO_3 + H_2O = 4H_3PO_4 + 5NO + 5NO^2$$

या $$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

(३) आर्सेनिक के साथ भी पहले आर्सीनियस ऐसिड बनता है (हलके अम्ल के साथ गरम करने पर)—

$$As + 3HNO_3 = H_3AsO_3 + 3NO_2$$

पर गरम सान्द्र ऐसिड से आर्सेनिक ऐसिड बनता है—

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O$$
$$2As + 5O + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$
या $$2As + 10HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 2H_2O + 10NO_2$$
या $$As + 5HNO_3 = H_3AsO_4 + H_2O + 5NO_2$$

(४) गन्धक और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है, और कुछ सलफ्यूरस ऐसिड भी—

$$\left.\begin{array}{l} 2HNO_3 = H_2O + NO_2 + NO + 2O \\ S + 2O + H_2O = H_2SO_3 \end{array}\right\}$$
$$S + 2HNO_3 = H_2SO_3 + NO_2 + NO$$
$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$

(५) इसी प्रकार सेलीनियम और टेल्यूरियम नाइट्रिक ऐसिड के योग से सेलीनियस और टेल्यूरस ऐसिड देते हैं—

$$Se + 2HNO_3 = H_2SeO_3 + NO_2 + NO$$
$$Te + 2HNO_3 = H_2TeO_3 + NO_2 + NO$$

(६) हीरे पर तो नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया नहीं होती, पर ग्रेफाइट कार्बन एक हरित-पीत अविलेय **ग्रेफिटिक ऐसिड** (graphitic acid) देता है,—जो $C_{11}H_4O_5$ है। अमणिभ कार्बन इस ऐसिड के योग से पहले तो **मेलिटिक ऐसिड** (mellitic acid), $C_6(COOH)_6$, देता है, पर अन्त में कार्बन द्विऑक्साइड।

(७) वंग और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से स्टैनिक ऑक्साइड या मेटास्टैनिक ऐसिड मिलता है, और एण्टिमनी के साथ एण्टिमनिक ऐसिड मिलता है।

धातुओं पर नाइट्रिक ऐसिड का प्रभाव—यह अनुमान लगाना कठिन है कि किस धातु पर किस समय नाइट्रिक ऐसिड का स्पष्टतः क्या प्रभाव होगा। प्लेटिनम, रोडियम, इरीडियम और सोने को छोड़ कर लगभग सभी धातुओं पर हलके या सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड का कुछ न कुछ प्रभाव पड़ता ही है। इन प्रतिक्रियाओं में नाइट्रोजन के विभिन्न ऑक्साइड, N_2O, NO, NO_2, N_2O_3, आदि मिलते हैं। कभी कभी नाइट्रोजन, हाइड्रौक्सिलेमिन और अमोनिया भी मिलती है। यह समझा जा सकता है, कि अन्य अम्लों के समान नाइट्रिक ऐसिड भी धातु के संपर्क से पहले तो हाइड्रोजन देता है,

पर यह नवजात हाइड्रोजन नाइट्रिक ऐसिड का अपचयन करके विभिन्न पदार्थ देता है।

आर्म्सट्रौंग (Armstrong) के विचारानुसार प्रतिक्रियायें निम्न शृङ्खलाओं में होती हैं—

१. प्राथमिक प्रतिक्रिया—धातु (ध) और ऐसिड के योग से नवजात हाइड्रोजन मिलता है—

$$HNO_3 + ध = ध\,NO_3 + H$$

२. द्वितीय प्रतिक्रिया—यह नवजात हाइड्रोजन नाइट्रिक ऐसिड के योग से अनेक यौगिक देता है—

$HNO_3 + 2H = HNO_2 + H_2O$...नाइट्रस ऐसिड

$2HNO_3 + 8H = H_2N_2O_2 + 4H_2O$...हाइपोनाइट्रस ऐसिड

$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O$...हाइड्रौक्सिलेमिन

$HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O$...अमोनिया

३. तृतीय प्रतिक्रिया—द्वितीय प्रतिक्रिया में उत्पन्न पदार्थ या तो (क) स्वयं विभक्त हो जाते हैं—

$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$...नाइट्रिक ऑक्साइड

$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$...नाइट्रस ऐनहाइड्राइड

$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O$...नाइट्रस ऑक्साइड

अथवा (ख) विनिमय से परस्पर प्रतिकृत होते हैं—

$HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$...नाइट्रोजन

$HNO_2 + NH_2OH = N_2O + 2H_2O$...नाइट्रस ऑक्साइड

इस से यह स्पष्ट है कि प्रतिक्रियायें कितनी दुरूह हो सकती हैं। हम कुछ उल्लेखनीय उदाहरण नीचे देंगे—

जब प्रतिक्रिया में हाइड्रोजन निकले—संभवतः केवल मेगनीशियम और हलके नाइट्रिक ऐसिड के योग से हाइड्रोजन निकलता है—

$$2HNO_3 + Mg = Mg(NO_3)_2 + H_2 \uparrow$$

जब प्रतिक्रिया में धातुओं के नाइट्रेट बनते हैं, और नाइट्रोजन के ऑक्साइड वाष्पों में निकलते हैं—

१. हलके नाइट्रिक ऐसिड और चाँदी के योग से नाइट्रिक ऑक्साइड निकलता है—

$$4HNO_3 + 3Ag = 3AgNO_3 + 2H_2O + NO \uparrow$$

२. ताँबे और साधारणतः कम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी नाइट्रिक ऑक्साइड निकलता है—

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO \uparrow$$

पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम किये जाने पर ताँबा नाइट्रोजन परौक्साइड देता है—

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$$

३. बिसमथ भी नाइट्रिक ऐसिड के योग से नाइट्रिक ऑक्साइड देता है—

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 2H_2O + NO \uparrow$$

जब प्रतिक्रिया में अमोनियम नाइट्रेट बनता है—१. ठंढे नाइट्रिक ऐसिड के योग से जस्ता उपर्युक्त प्रतिक्रियाओं के आधार पर ही नाइट्रोजन के ऑक्साइड देता है। पर हलके अम्ल के साथ नवजात हाइड्रोजन द्वारा अपचयन की प्रतिक्रिया और आगे बढ़ती है, और अमोनिया बनती है। यह नाइट्रिक ऐसिड से शिथिल होकर अमोनियम नाइट्रेट देती है।

$$\left.\begin{array}{l} 4Zn + 8HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + 8H \\ HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O \\ HNO_3 + NH_3 = NH_4 \cdot NO_3 \end{array}\right\}$$

अथवा $4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

इसी प्रकार की प्रतिक्रिया वंग, ऐल्यूमीनियम या लोहे और हलके नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी होती है।

जब प्रतिक्रिया में हाइड्रौक्सिलेमिन भी बनता है—वंग और नाइट्रिक ऐसिड के योग से अमोनियम नाइट्रेट तो बनता ही है, कभी कभी हाइड्रौक्सिलेमिन भी बनता है—

$$2HNO_3 + Sn = Sn(NO_3)_2 + 2H$$
$$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O$$
$$Sn(NO_3)_2 = SnO_2 + 2NO_2$$

अतः $7HNO_3 + 3Sn = 3SnO_2 + 6NO_2 + NH_2OH + 2H_2O$

नाइट्रिक ऐसिड के योग से धातुओं की निश्चेष्टता (Passivity)— हलके नाइट्रिक ऐसिड के सम्पर्क से तो लोहे पर प्रतिक्रिया होती है। पर यदि सान्द्र (धूमवान) नाइट्रिक ऐसिड में या क्लोरिक ऐसिड, क्रोमिक ऐसिड या हाइड्रोजन परौक्साइड में लोहे को डुबो रक्खा जाय, तो फिर यह लोहा निश्चेष्ट (passive) हो जाता है। ऐसी परिस्थिति में यह न तो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुलता है, न और ही कोई प्रतिक्रिया करता है। ताम्र लवणों के विलयन में ऐसा निश्चेष्ट लोहा छोड़ा जाय तो ताँबा भी अवक्षिप्त नहीं होता। इसी प्रकार की निश्चेष्टता क्रोमियम, कोबल्ट और निकेल धातुओं में भी सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से आ जाती है।

निश्चेष्टता दूर करने की विधि यह है—निश्चेष्ट लोहे को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में रक्खो। फिर इस लोहे को सचेष्ट लोहे से छू दो, थोड़ी देर में अकर्मण्य लोहा कर्मण्य बन जावेगा।

संभवतः यह निश्चेष्टता लोहे के पृष्ठ पर Fe_3O_4 ऑक्साइड की हलकी तह बन जाने के कारण हो जो फिर नवजात हाइड्रोजन से अपचित होकर दूर की जा सकती है।

नाइट्रिक ऐसिड द्वारा नाइट्रिकरण (Nitration)—कार्बनिक रसायन में सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड, सान्द्र नाइट्रिक और सलफ्यूरिक ऐसिडों का मिश्रण और धूमवान नाइट्रिक ऐसिड का प्रयोग यौगिकों के नाइट्रिकरण करने में होता है—

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

बैंज़ीन नाइट्रोबैंज़ीन

$$C_6H_5OH + 3HNO_3 = C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 3H_2O$$

फीनोल पिकरिक ऐसिड

धूमवान (fuming) नाइट्रिक ऐसिड—नाइट्रिक ऐसिड साधारणतः तीन प्रकार का बिकता है, धूमवान नाइट्रिक ऐसिड वह है जिसमें सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में नाइट्रोजन परौक्साइड घुला रहता है। इसका रंग पीला या लाल होता है।

दूसरा सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड १·५ घनत्व का होता है, इसमें ६८% HNO_3 होता है। तीसरा मामूली सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड है जिसका घनत्व १·४ है और जिसमें ६५% HNO_3 होता है।

अम्लराज (aqua regia)—यह १ भाग सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड और ३ भाग सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का मिश्रण है । हमारे प्राचीन रसायन ग्रन्थों में इसका नाम "विड" है । इसमें प्लैटिनम और स्वर्ण ऐसी राजसी धातुयें घुल जाती हैं । यह निकेल, कोबल्ट और पारे के सलफाइडों को भी घोलने के काम आता है ।

$$HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + NOCl + 2Cl$$

इसकी कर्मण्यता नवजात क्लोरीन के कारण है ।

नाइट्राइट और नाइट्रेटों की पहिचान—नाइट्राइट के विलयन हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर भूरी वाष्पें देते हैं । पोटैसियम आयोडाइड के विलयन के साथ नाइट्राइटों का अम्लीय विलयन आयोडीन मुक्त करता है, जो निशास्ता (स्टार्च) के विलयन के साथ नीला रंग देता है । फेरस सलफेट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ काला-भूरा विलयन मिलता है । क्षारीय विलयनों में ये **डिवार्डा मिश्र-धातु** (Devarda's alloy) के साथ गरम करने पर अमोनिया देते हैं । डिवार्डा मिश्र धातु में ४५ भाग ऐल्यूमीनियम, ५० भाग ताँबा, और ५ भाग जस्ता होता है ।

$$KNO_2 + 6H = KOH + NH_3 + H_2O$$

नाइट्रेट के जितने परीक्षण हैं, वे सब वस्तुतः नाइट्राइट के बनने पर निर्भर हैं । जैसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और ताँबे के साथ गरम करने पर ये भूरी वाष्पें देते हैं । पोटैसियम आयोडाइड के अम्लीय विलयन में से आयोडीन नहीं निकालते । सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड डाल कर परखनली को ठंढा करके सावधानी से फेरस सलफेट का विलयन डालने पर काला वलय $FeSO_4 \cdot NO$ का मिलता है, यह **नाइट्रेट-वलय परीक्षण** (ring test) बहुत विश्वसनीय है । डिवार्डा मिश्र धातु के साथ क्षारीय विलयन में नाइट्रेट भी अमोनिया देते हैं ।

$$KNO_3 + 8H = KOH + NH_3 + 2H_2O$$

यदि मिश्रण में नाइट्रेट और नाइट्राइट दोनों हों, तो यूरिआ या अमोनियम क्लोराइड के साथ गरम करके नाइट्राइट को पूर्णतः विभक्त कर देना चाहिये । जब नाइट्राइट बिलकुल न रह जाय, तब नाइट्रेट की परीक्षा की जा सकती है ।

नाइट्राइड (Nitride)—नाइट्राइडों का उल्लेख यथास्थान धातुओं के साथ किया गया है । इनके बनाने की विधियाँ निम्न हैं—

१. नाइट्रोजन और तप्त धातु के योग से इस प्रकार कैलसियम, लीथियम और मेगनीशियम के नाइट्राइड, Ca_3N_2, Li_3N, Mg_3N, बनते हैं।

२. कुछ धातुओं के तप्त ऑक्साइड या क्लोराइड पर अमोनिया प्रवाहित करके नाइट्राइड बनते हैं—

$$3Ag_2O + 2NH_3 = 2Ag_3N + 3H_2O$$

३. कुछ एमाइडों को गरम करने पर नाइट्राइड बनते हैं—

$$3Zn(NH_2)_2 = Zn_3N_2 + 4NH_3$$

४. सुहागे और अमोनियम क्लोराइड को गरम करके बोरन नाइट्राइड बनता है—

$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl = 2NaCl + B_2O_3 + 2BN + 4H_2O$$

५. मेगनीशियम ऑक्साइड और कार्बन के मिश्रण को नाइट्रोजन के प्रवाह में बिजली की भट्टी में गरम करने पर भी नाइट्राइड बनता है—

$$3MgO + 3C + N_2 = Mg_3N_2 + 3CO$$

६. कैसर विधि में कैलसियम धातु को हाइड्रोजन में गरम करके कैलसियम हाइड्राइड बनाते हैं—

$$Ca + H_2 = CaH_2$$

तप्त हाइड्राइड पर नाइट्रोजन प्रवाहित करने पर कैलसियम नाइट्राइड बनता है—

$$3CaH_2 + 2N_2 = Ca_3N_2 + 2NH_3$$

ये नाइट्राइड पानी या भाप के योग से अमोनिया देते हैं—

$$Ca_3N_2 + 3H_2O = 3CaO + NH_3$$

इसी प्रकार हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह में गरम करने पर सलफाइड बनते हैं—

$$Mg_3N_2 + 4H_2S = 3MgS + (NH_4)_2S$$

नाइट्रोजन का स्थिरीकरण या निग्रहण(Fixation of nitrogen)—प्रकृति के नाइट्रोजन चक्र का उल्लेख इस अध्याय के आरम्भ में किया जा चुका है। फिर भी ऐसा होता है कि जितना नाइट्रोजन हम खेतों से प्राप्त कर लेते हैं, (अन्न, फल, फूल आदि के रूप में), उतना स्वभावतः खेतों में

वापस नहीं जाता। इसका परिणाम यह होता है, कि यदि खेतों में खाद न डाली जाय, तो इनकी शक्ति कम हो जाती है। खेतों को कुछ तो प्राकृतिक खाद पहुँचायी जाती है जैसे कि गोबर की या पत्तियों की। पर इतने से काम नहीं चलता। चिली के शोरे, $NaNO_3$, का पता १६वीं शताब्दी के आरम्भ में चला। तब से यूरोप और अमरीका के देशों को इस स्रोत से खाद मिलने लगी। सन् १९१४-१८ के यूरोपीय महायुद्ध में जर्मन आदि देशों को विदेशी खाद मिलनी बन्द हो गयी। उसी समय से वैज्ञानिकों का ध्यान इस ओर गया कि वायुमंडल के नाइट्रोजन का उपयोग करना चाहिये। वायुमंडल के नाइट्रोजन को किसी ऐसे यौगिक में परिणत कर देना, जिसका उपयोग खाद आदि के काम में हो सके, **नाइट्रोजन का स्थिरीकरण या निग्रहण** कहलाता है। नाइट्रोजन के स्थिरीकरण की तीन तो प्राकृतिक विधियाँ हैं—(१) लेग्यूमिनस पौधों में तो इस प्रकार के जीवाणु होते हैं, जो वायु से सीधे नाइट्रोजन ग्रहण करके उपयोगी यौगिकों में परिणत कर देते हैं, (२) बिजली की कड़क से हवा का नाइट्रोजन और ऑक्सीजन कुछ संयुक्त होकर नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है, और घुल कर वर्षा के पानी के साथ नीचे आ जाता है, (३) उष्ण प्रदेशों में सूर्य्य के प्रकाश से धरती पर कुछ नाइट्रोजनिक यौगिकों का संश्लेषण होता रहता है (सूर्य्य के प्रकाश में खेतों में जो कार्बोहाइड्रेट पदार्थ पड़े रह जाते हैं, उनका उपचयन होता है। इस उपचयन में जिस ताप का विसर्जन होता है, उसके शोषण से वायु का नाइट्रोजन नाइट्रिक ऑक्साइड में परिणत हो जाता है।

पर सब से अधिक महत्व की वे कृत्रिम विधियाँ है जिनके द्वारा वायु के नाइट्रोजन का स्थिरीकरण किया जाता है। ये चार भागों में विभाजित की जा सकती हैं—

(१) नाइट्रोजन और ऑक्सीजन के संयोग से नाइट्रिक ऑक्साइड बनाना—इस सम्बन्ध में बर्कलैंड और आइड की विधि और पौलिंग की विधि का उल्लेख किया जा चुका है। नाइट्रिक ऑक्साइड परौक्साइड में परिणत किया जाता है। यह चूने के संसर्ग से भास्मिक कैलसियम नाइट्रेट देता है।

(२) वायु के नाइट्रोजन को अमोनिया में परिणत करना—इस सम्बन्ध में हाबर-विधि का उल्लेख कर चुके हैं। इस अमोनिया को अमोनियम फॉर्मेट, अमोनियम बाइकार्बोनेट और अमोनियम सलफेट में परिणत करते हैं, जिनका उपयोग खादों में होता है।

(३) वायु के नाइट्रोजन को सायनाइड और सायनेमाइड में परिणत करना—कार्बन के साथ इनका कुछ उल्लेख आ चुका है, कुछ उल्लेख आगे देंगे।

(४) वायु के नाइट्रोजन को नाइट्राइड में परिणत करना—इसका उल्लेख अभी ऊपर हो चुका है। कैलशियम नाइट्राइड (कैसर विधि से प्राप्त) इस सम्बन्ध में विशेष महत्त्व का है। यह हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर भी अमोनिया देता है—

$$Ca_3N_2 + 3H_2 = 3CaH_2 + 2NH_3$$

कैलसियम हाइड्राइड का उपयोग फिर नाइट्राइड बनाने में किया जा सकता है। यह क्रम लगातार चल सकता है।

सायनाइड और सायनेमाइड—बर्थेलो (Berthelot) ने सबसे पहले यह देखा कि यदि एसिटिलीन और नाइट्रोजन का मिश्रण ऊँचे तापक्रम तक गरम किया जाय तो हाइड्रोसायनिक ऐसिड बनता है—

$$C_2H_2 + N_2 = 2HCN$$

होयरमन (Hoyermann) ने विद्युत् चाप में इन दोनों गैसों को गरम करके ७०% एसिटिलीन को हाइड्रोसायनिक ऐसिड में परिणत कर दिया।

पर इससे भी अधिक सफलता पार्थिव तत्त्वों के कार्बाइडों को सायनाइडों में परिणत करने में मिली। बेरियम हाइड्रेट, बेरियम कार्बोनेट और कोक के मिश्रण को बिजली की भट्टी में गरम करने पर बेरियम कार्बाइड बनता है। यह इस तापक्रम पर गल जाता है, इसी समय यदि यह नाइट्रोजन प्रवाह के सम्पर्क में आवे तो बेरियम सायनाइड, $Ba(CN)_2$ और बेरियम सायनेमाइड, $BaCN_2$, दोनों बनते हैं—

$$BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$$
$$BaC_2 + N_2 = BaCN_2 + C$$

यदि बेरियम लवणों के स्थान में कैलसियम लवण लिये जायँ तो इन्हीं प्रतिक्रियाओं से **कैलसियम सायनेमाइड**, $CaCN_2$, मुख्यतया बनेगा। इसे **नाइट्रोलिम** (nitrolim) कहते हैं। हमारे देश में नाइट्रोलिम ४००० टन के लगभग विदेश से आता है। यह पानी के प्रभाव से अमोनिया देता है।

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

परनाइट्रिक ऐसिड (Pernitric acid) HNO_4—नाइट्रोजन परौक्साइड, NO_2, और ऑक्सीजन के मिश्रण पर मूक विसर्ग (silent discharge) प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$4NO_2 + 3O_2 + 2H_2O = 4HNO_4$$

यह नाइट्रोजन पंचौक्साइड और हाइड्रोजन परौक्साइड की प्रतिक्रिया से भी बनता है—

$$2H_2O_2 + N_2O_5 = H_2O + 2HNO_4$$

रजत नाइट्रेट के विद्युत् विच्छेदक उपचयन से रजत परनाइट्रेट भी बनाया गया है।

नाइट्रोजन हैलाइड

नाइट्रोजन के निम्न हैलाइड प्रसिद्ध हैं—

नाइट्रोजन फ्लोराइड...NF_5
नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड...NCl_3
नाइट्रोजन त्रिब्रोमाइड...NBr_3
नाइट्रोजन त्रि-आयोडाइड...NI_3 या $NI_3 . NH_3$

इनके अतिरिक्त नाइट्रोसिल (nitrosyl) क्लोराइड, $NOCl$; नाइट्रोसिल ब्रोमाइड, $NOBr$; नाइट्रोसिल फ्लोराइड, NOF, और नाइट्रिल, क्लोराइड (nitryl chloride) NO_2Cl, आदि भी ज्ञात हैं। एक यौगिक क्लोर-ऐज़ाइड, N_3Cl, है।

नाइट्रोजन फ्लोराइड, NF_3—यह फ्लोरीन और अमोनिया गैस के योग से बनता है, प्रतिक्रिया में ताप का विसर्जन होता (तापक्षेपक प्रतिक्रिया —endothermic) है—

$$NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3HF$$

गलाये हुये निर्जल अमोनियम हाइड्रोजन फ्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन पर भी यह बनता है—

$$NH_4HF_2$$

$NH_4^+ + H^+$ (कैथोड) ↙ ↘ ऐनोड पर $F^- \rightarrow F_2$

$$6F_2 + 2(NH_4)HF = 2NF_2 + 5H_2F_2$$

नाइट्रोसिल फ्लोराइड, NOF—यह नाइट्रोसिल क्लोराइड और रजत फ्लोराइड की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$NOCl + AgF = AgCl \downarrow + NOF$$

यह गैस है जिसका क्वथनांक-५६° और द्रवणांक-१३४° है।

नाइट्रिल फ्लोराइड, NO_2F—द्रव ऑक्सीजन के तापक्रम पर नाइट्रिक ऑक्साइड और फ्लोरीन की प्रतिक्रिया से बनता है—

$$4NO + F_2 = 2NO_2F + N_2$$

नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड, NCl_3—सन् १८११ में डूलोन (Dulong) ने अमोनियम क्लोराइड विलयन और क्लोरीन की प्रतिक्रिया से एक पीला द्रव प्राप्त किया जो बड़ा विस्फोटक था। इस पदार्थ पर काम करते समय उसकी एक आँख जाती रही, और तीन अँगुलियाँ बेकाम हो गयीं। सन् १८१३ में डेवी और फैरेडे ने अमोनिया और क्लोरीन की प्रतिक्रिया से इसे तैयार किया, और बैलर्ड (Balard) ने इसे अमोनिया और हाइपोक्लोरस ऐसिड के योग से तैयार किया।

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

$$NH_3 + 3Cl_2 = NCl_3 + 3HCl$$

$$NH_3 + 3HClO = NCl_3 + 3H_2O$$

बौटगर और कोल्बे (Bottger and Kolbe) ने यह देखा कि अमोनियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से भी यह बनता है—

NH_4Cl

↙ ↘ कैथोड पर

एनोड पर NH_4^+

$Cl_2 \leftarrow Cl^-$

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

डेवी और फैरेडे का तो विचार था कि नाइट्रोजन क्लोराइड का सूत्र NCl_4 है, पर गैटरमन (Gattermann) ने यह सिद्ध किया कि इसका सूत्र NCl_3 है। उसने इसे अमोनिया के साथ प्रतिकृत करके विभक्त किया और जो अमोनियम क्लोराइड बना उससे पता लगाया कि नाइट्रोजन क्लोराइड में कितना क्लोरीन है—

$$NCl_3 + 4NH_3 = N_2 + 3NH_4Cl$$

उसे पता चला कि इसमें ८९.१% क्लोरीन है। NCl_3 सूत्र के आधार पर भी इतना ही ८८.१७% ठहरता है।

नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड बैंज़ीन के विलयन में दुर्घटनायें नहीं देता। यदि ब्लीचिंग पाउडर और अमोनियम क्लोराइड के अम्लीय विलयनों को बैंज़ीन के साथ हिलाया जाय तो यह त्रिक्लोराइड बैंज़ीन में चला जायगा। बिना मौलिक लेखों की सावधानियाँ पढ़े इसे तैयार करने का प्रयत्न नहीं करना चाहिये।

वस्तुतः अमोनिया के क्लोरीनिकरण में तीन अवस्थायें आती हैं जिनमें क्रमशः तीन निम्न पदार्थ बनते हैं—

$NH_3 + Cl_2 = NH_2Cl + HCl$...एक-क्लोरेमिन
$NH_2Cl + Cl_2 = NHCl_2 + HCl$...द्वि-क्लोरेमिन
$NHCl_2 + Cl_2 = NCl_3 + HCl$...त्रि-क्लोरेमिन

अमोनिया और सोडियम हाइपोक्लोराइट की तुल्यांणु मात्रायें लेकर मिश्रण को शून्य में स्रवण करके जो गैस निकलें उन्हें K_2CO_3 पर शुष्क करें और फिर गैस को द्रव वायु से द्रवीभूत करें तो **एक-क्लोरेमिन**, NH^2Cl, के नीरंग मणिभ बनते हैं जिनका द्रवणांक—६६° है।

$$NaOCl + NH_3 = NaOH + NH_2Cl$$

नाइट्रोसिल क्लोराइड, NOCl—(१) अम्लराज का उल्लेख करते समय कहा जा चुका है कि नाइट्रिक और हाइड्रोक्लोरिक दोनों ऐसिडों को मिलाने पर नाइट्रोसिल क्लोराइड बनता है। मिश्रण को गरम करने पर नारंगी रंग की जो गैसें निकलती हैं, वे नाइट्रोसिल क्लोराइड और क्लोरीन का मिश्रण हैं।

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

इस मिश्रण को कैलसियम क्लोराइड द्वारा शुष्क करके यदि सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में होकर प्रवाहित किया जाय तो नाइट्रोसिल क्लोराइड का शोषण हो जाता है, और क्लोरीन आगे निकल जाती है—

$$NOCl + SO_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \rightarrow SO_2 \begin{cases} O{\cdot}NO \\ OH \end{cases} + HCl$$

इस प्रकार बने **नाइट्रोसो-सलफ्यूरिक ऐसिड** को सोडियम क्लोराइड पर गिरा कर गरम किया जाय तो शुद्ध नाइट्रोसिल क्लोराइड फिर मिल जाता है।

$$SO_2 \begin{cases} O.NO \\ OH \end{cases} + NaCl \rightarrow SO_2 \begin{cases} ONa \\ OH \end{cases} + NOCl$$

(२) नाइट्रिक ऑक्साइड और क्लोरीन के योग से भी धूप में या जान्तव कोयले की उपस्थिति में ४०°–५०° पर नाइट्रोसिल क्लोराइड बनता है—

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

(३) पोटैसियम नाइट्राइट और फॉसफोरस पंचक्लोराइड के योग से भी यह बनता है—

$$KNO_2 + PCl_5 = KCl + POCl_3 + NOCl$$

नाइट्रोसिल क्लोराइड नारंगी रंग की गैस है, जिसमें दमघोट गन्ध होती है। हिमकारी मिश्रण द्वारा शीघ्र द्रवीभूत की जा सकती है। द्रव का क्वथनांक –५.५° है, और द्रवणांक–६४.५°।

क्षारों के योग से यह नाइट्राइट देती है—

$$NOCl + 2KOH = KCl + KNO_2 + H_2O$$

स्वर्ण और प्लैटिनम पर तो इसका असर नहीं होता, पर पारे के साथ प्रतिक्रिया होती है—

$$2Hg + 2NOCl = Hg_2Cl_2 + 2NO$$

इसी प्रकार की प्रतिक्रिया अन्य धातुओं के साथ भी होती है—

$$Zn + 2NOCl = ZnCl_2 + 2NO$$

यह गैस ७००° तक स्थायी है, पर और अधिक गरम करने पर विभक्त हो जाती है—

$$2NOCl \rightleftharpoons 2NO + Cl_2$$

बहुत से क्लोराइडों के साथ यह योगजात (additive) यौगिक भी बनाता है, जैसे $ZnCl_2.NOCl$, या $FeCl_3 \cdot NOCl$। कार्बनिक यौगिकों के द्विगुण बन्धनों पर इसकी प्रतिक्रिया होती है—

$$>C=C< + NOCl \rightarrow >\underset{NO}{\underset{|}{C}}-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}<$$

नाइट्रिल क्लोराइड (Nitryl chloride) NO_2Cl—नाइट्रोसिल क्लोराइड और ओज़ोन की प्रतिक्रिया से यह बनता है—

$$NOCl + O_3 = NO_2Cl + O_2$$

यह नीरंग गैस है जो -१५^0 पर द्रवीभूत होती है।

नाइट्रोजन त्रिब्रोमाइड, NBr_3—यह पानी के भीतर पोटैसियम ब्रोमाइड और नाइट्रोजन त्रिक्लोराइड के योग से बनता है—

$$NCl_3 + 3KBr = NBr_3 + 3KCl$$

यह लाल विस्फोटक तैल है, और इसमें तीक्ष्ण कटु गन्ध होती है।

नाइट्रोसिल ब्रोमाइड, NOBr—ब्रोमीन में -१५° पर नाइट्रिक ऑक्साइड गैस प्रवाहित करने पर एक काला-भूरा द्रव मिलता है जो नाइट्रोसिल ब्रोमाइड है। इसका क्वथनांक—२° है। साधारण तापक्रम पर नाइट्रिक ऑक्साइड और ब्रोमीन के योग से $NOBr.Br_2$ बनता है।

नाइट्रोसिल ब्रोमाइड अस्थायी पदार्थ है। २०° तक गरम किये जाने पर यह विभक्त हो जाता है—

$$2NOBr = 2NO + Br_2$$

नाइट्रोजन त्रिआयोडाइड, $NI_3.NH_3$—सन् १८१२ में कूर्टो (Courtois) ने अमोनिया और आयोडीन के योग से एक काला विस्फोटक पदार्थ बनाया। ग्लैडस्टन (Gladstone, १८५१) ने इसका सूत्र NHI_2 समझा और स्टालस्मिथ (Stahlschmidt, १८६३) के अनुसार इसका सूत्र NI_3 माना जाने लगा। सन् १८५२ में बुन्सन (Bunsen) ने आयोडीन के एलकोहलीय विलयन और अमोनिया के योग से $N_2H_3I_3$ अर्थात् $NH_3.NI_3$ तैयार किया।

सन् १९०० में चैट्टेवे (Chattaway) और ऑर्टन (Orton) ने अमोनिया और जलीय आयोडीन के योग से बने यौगिक को स्पष्टतः $NH_3.NI_3$ सिद्ध किया। उन्होंने सेलीवानॉफ (Selivanoff, १८९४) के इस मत की पुष्टि की कि प्रतिक्रिया में पहले हाइपोआयोडस ऐसिड बनता है—

$$NH_4OH + I_2 = NH_4I + HOI$$

$$NH_3 + HOI = NH_4OI$$

हाइपोआयोडाइट

$$3NH_4OI \rightleftharpoons N_2H_3I_3 + NH_4OH + 2H_2O$$

आयोडीन क्लोराइड और अमोनिया के योग से भी यह बनता है—

$$ICl + 2NH_4OH = NH_4OI + NH_4Cl + H_2O$$
$$3NH_4OI \rightleftharpoons N_2H_3I_3 + NH_4OH + 2H_2O$$

इस नाइट्रोजन आयोडाइड के मणिभों का रंग ताँबे का सा होता है। रजत नाइट्रेट के साथ यह विस्फोटक $NAgI_2$ देता है। संभवतः यह $NI_3.AgNH_2$ है।

सोडियम सलफाइट के योग से यह आयोडाइड निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$N_2H_3I_3 + 3Na_2SO_3 + 3H_2O = 3Na_2SO_4 + 2NH_4I + HI$$

मुक्त हाइड्रोआयोडिक ऐसिड का बेराइटा विलयन से अनुमापन कर सकते हैं, और रजत नाइट्रेट से अवक्षिप्त करके आयोडीन का परिमाण मालूम हो सकता है। इन प्रयोगों के आधार पर भी इसके संगठन की पुष्टि होती है।

नाइट्रोजन आयोडाइड उपचायक पदार्थ है। यह सलफाइट को सलफेट में, और आर्सेनाइट को आर्सेनेट में परिणत कर देता है।

विशुद्ध त्रिआयोडाइड, NI_3—यह शुष्क अमोनिया गैस और पोटैसियम द्विब्रोमो-आयोडाइड, $KIBr_2$, के योग से बनाया गया है। यह काला विस्फोटक पदार्थ है—

$$3KIBr_2 + 4NH_3 = 3NH_4Br + 3KBr + NI_3$$

आयोडो-ऐज़ाइड, N_3I—आयोडीन और रजत ऐज़ाइड, AgN_3, के योग से यह बनाया गया है—

$$AgN_3 + I_2 = AgI + N$$

यह पीला विस्फोटक पदार्थ है।

नाइट्रोजन सलफाइड—नाइट्रोजन के दो सलफाइड उल्लेखनीय हैं, N_4S_4 और N_2S_5। यदि बैंज़ीन (या क्लोरोफार्म) में गन्धक क्लोराइड और क्लोरीन घोला जाय और फिर इस पर शुष्क अमोनिया की प्रतिक्रिया की जाय, तो N_4S_4 बनता है।

$$4NH_3 + 2S_2Cl_2 + 4Cl_2 = N_4S_4 + 12HCl$$

थायोनिल क्लोराइड और अमोनिया के योग से भी यह बनता है। यह

नारंगी रंग का मणिभीय पदार्थ है, जिसका द्रवणांक १७८° है। यह ठंढे पानी के योग से विभक्त हो जाता है।

क्लोरीन के साथ यह योगजात-यौगिक $N_4S_4Cl_4$ बनाता है और गन्धक क्लोराइड के साथ **थायेज़िल** (thiazyl) **क्लोराइड**, N_3S_4Cl, जो नाइट्रिक ऐसिड के योग से **थायेज़िल नाइट्रेट**, $N_3S_4NO_3$, देता है।

नाइट्रोजन सलफाइड की रचना इस प्रकार है—

$$S=S\begin{cases} N-S\equiv N \\ N-S\equiv N \end{cases}$$

नाइट्रोजन सलफाइड को कार्बन द्विसलफाइड के साथ १००° पर प्रतिकृत करने पर **नाइट्रोजन पंचसलफाइड**, N_2S_5, बनता है। यह गहरे लाल रंग का द्रव है, जिसका द्रवणांक १०°–११° है। यह गरम करने पर विभक्त हो जाता है।

नाइट्रोसिल सलफेट, NO_2HSO_4—सलफ्यूरिक ऐसिड की सीस-वेश्म विधि में यह मध्यवर्त्ती यौगिक बनता है। क्लीमेंट (Clement) और डिसोर्मीज़ (Desormes) ने नाइट्रोजन परौक्साइड, गन्धक द्विऔक्साइड और जल के योग से इसे बनाया—

$$2SO_2 + 3NO_2 + H_2O = 2SO_2\begin{cases} OH \\ O.NO \end{cases} + NO$$

आर्सेनिक द्विऔक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से जो लाल वाष्पें निकलती हैं, उन्हें सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में प्रवाहित करके यह आसानी से बनाया जा सकता है (लाल वाष्पें $NO_2 + NO \rightleftharpoons N_2O_3$ की होती हैं)।

$$2SO_2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + N_2O_3 \rightleftharpoons 2SO_2\begin{cases} HO \\ O.NO \end{cases} + H_2O$$

इस नाइट्रोसिल सलफेट के मणिभ पृथक् होने लगते हैं। ये मणिभ पानी के योग से विभक्त हो जाते हैं, और लाल भाप बुदबुदाने लगती हैं। इस प्रकार उपर्युक्त प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है।

गन्धक द्विऔक्साइड और धूमवान नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी नाइट्रोसिल सलफेट बनता है।

$$SO_2 + HNO_3 = SO_2 \begin{cases} H \\ ONO \end{cases}$$

नाइट्रोसिल सलफेट को नाइट्रोसलफोनिक ऐसिड भी कहते हैं। इसके रवों को ७३° तक गरम किया जाय तो द्विनाइट्रो-पायरो-सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$\begin{matrix} SO_2 \begin{cases} O{\cdot}NO \\ OH \end{cases} \\ SO_2 \begin{cases} OH \\ O{\cdot}NO \end{cases} \end{matrix} = \begin{matrix} SO_2 \begin{cases} O{\cdot}NO \\ \end{cases} \\ SO_2 \begin{cases} O \\ O{\cdot}NO \end{cases} \end{matrix} + H_2O$$

$$= S_2 O_5 (O{\cdot}NO)_2$$

यह सफेद मणिभीय पदार्थ है, जिसका द्रवणांक २१७° और क्वथनांक ३६०° है। द्रव गन्धक द्विऑक्साइड में नाइट्रोजन परौक्साइड प्रवाहित करके भी यह बनाया जा सकता है—

$$2SO_2 + 3NO_2 = S_2 O (O{\cdot}NO)_2 + NO$$

प्रश्न

१. प्रकृति में नाइट्रोजन-चक्र किस प्रकार कार्य्य करता है, इसकी व्याख्या करो। (पूर्वी पंजाब, १६४८)

२. सक्रिय नाइट्रोजन कैसे तैयार किया जाता है ? इसके गुण बताओ। इसकी सक्रियता की व्याख्या किस प्रकार की जा सकती है ? (प्रयाग, १६४७)

३. नाइट्रोजन समूह के तत्त्वों के रासायनिक गुणों का विवरण दो। धातु और अधातुओं का भेद कैसे समझा जा सकता है ? इसकी व्याख्या इस समूह के तत्त्वों का उदाहरण दे कर करो। (प्रयाग, १६४४)

४. नाइट्रिक ऐसिड तैयार करने की रासायनिक विधि क्या है ? इन विधियों के आधारभूत सिद्धान्तों का वर्णन दो। (पंजाब, १६४१)

५. नाइट्रोजन समूह के तत्वों के हाइड्राइडों के गुण और उनके बनाने की विधियाँ दो। (लखनऊ, १९४३)

६. नाइट्रोजन स्थिरीकरण (निग्रहण) से तुम क्या समझते हो? वायुमंडल के नाइट्रोजन के स्थिरीकरण की विधियाँ क्या हैं?
(नागपुर १९४२, दिल्ली १९३८, प्रयाग १९४९)

७. नाइट्रिक ऐसिड की कार्बन, सलफर और फॉसफोरस पर क्या क्रियायें होती हैं?

८. धातुओं पर नाइट्रिक ऐसिड की क्या क्रियायें होती हैं?

९. नाइट्रस ऐसिड की उपचायक प्रतिक्रियाओं का वर्णन दो। इस ऐसिड का संगठन बताओ।

१०. नाइट्रोजन के कौन ऑक्साइड अनुचुम्बकीय हैं, और क्यों?

११. हाइड्रौक्सिलेमिन कैसे तैयार करोगे? इसके साथ होने वाली अपचायक प्रतिक्रियायें दो।

१२. नाइट्रोजन के हेलाइडों का वर्णन दो। नाइट्रोसिल और नाइट्रिल यौगिक क्या हैं?

अध्याय १७

पंचम समूह के तत्त्व (२)—फॉसफोरस

नाइट्रोजन के बाद पंचम समूह में फॉसफोरस, आर्सेनिक, एण्टीमनी और बिसमथ उल्लेखनीय हैं। आर्सेनिक और एण्टीमनी के यौगिकों में बहुत समानता है। उपसमूह की शाखाओं का आरंभ फॉसफोरस के बाद से होता है। बिसमथ में धातु के गुण प्रबल हैं।

फॉसफोरस, P

[Phosphorus]

फॉसफोरस प्रकृति में मुक्त अवस्था में नहीं पाया जाता। यह हमारे शरीर की हड्डियों में फॉसफेट के रूप में विद्यमान है। प्रकृति में भी खनिजों में फॉसफेटों की बड़ी व्यापकता है। त्रिकैलसियम फॉसफेट, फॉसफोराइट (Phosphorite), $Ca_3(PO_4)_2$, इन सब में अधिक उल्लेखनीय है। क्लोर ऐपेटाइट (chlorapatite), $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$; फ्लोरऐपेटाइट, (fluorapatite) $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 4CaF_2$. आदि अन्य महत्त्वपूर्ण फॉसफेट खनिज हैं। भूमि में भी फॉसफेट पाये जाते हैं। जिस प्रकार वनस्पतियों और पौधों के लिये नाइट्रोजन की खाद का महत्त्व है, उसी प्रकार खेतों को फॉसफेट खाद भी मिलनी चाहिये।

हमारे जीवन के लिये भी फॉसफोरस की आवश्यकता है, क्योंकि हमारे शरीर को सुदृढ़ बनाने के लिये जो हड्डियाँ हैं, वे कैलसियम फॉसफेट से ही बनती हैं। इतना लाभ अवश्य है कि खेतों में विनाइट्रिकारक बक्टीरियों के कारण जिस प्रकार नाइट्रोजनिक यौगिक नष्ट हो जाते हैं, और खेतों में नाइट्रोजन की कमी हो जाती है, उस तरह का कोई जीवाणु फॉसफेटों को नष्ट करने वाला नहीं है। पौधे नष्ट होने पर अपना फॉसफेट भूमि को वापस दे देते हैं। पर जो फॉसफेट मनुष्य के शरीर में चला जाता है वह खेतों को वापस नहीं मिलता। शरीरान्त के बाद शरीर जला कर हड्डियाँ नदी में प्रवाहित कर दी जाती हैं, और यह मूल्यवान फॉसफेट बह कर समुद्र में पहुँच जाता है। जिन लोगों की शव कबरों में दफना दी जाती हैं, उनका समस्त फॉसफेट कबरिस्तान में ही गड़ा रह जाता है। इन कबरिस्तानों में कहीं

खेती तो होती नहीं, और न इनकी खुदाई ही होती है। इस प्रकार मनुष्य जो फॉसफेट लेता है, वह जमीन को बहुधा वापस नहीं देता। इसलिये आवश्यक है कि खेतों में कृत्रिम फॉसफेट खाद डाली जाय।

प्रकृति में फॉसफेट चक्र

चित्र ३४—फॉसफेट चक्र

श्वेत फॉसफोरस की प्राप्ति—यह कभी प्रयोगशाला में बनाया नहीं जाता। बाज़ार से दण्डिकाओं के रूप में आता है जो पानी में डूबी रहती हैं। फॉसफोरस या तो हड्डी की राख से बनता है जिसमें कैलसियम फॉसफेट होता है, या खनिजों से तैयार किया जाता है। हड्डियों में कैलसियम फॉसफेट के अतिरिक्त (१) जिलेटिन (सरेस) होता है जिसे पानी के साथ उबाल कर अलग करते हैं, (२) कुछ स्निग्ध पदार्थ (वसा) होते हैं जिन्हें कार्बन द्विसलफाइड या अन्य विलायकों से अलग कर सकते हैं, और (३) कुछ नाइट्रोजनिक पदार्थ रहता है जो भभके में गरम करने पर दूर हो जाता है।

इन तीनों चीज़ों को हड्डी में से निकाल कर, आग में हड्डी को जलाते हैं और जो राख मिलती है उससे फॉसफोरस निकाला जाता है।

हड्डी की राख से फॉसफोरस—हड्डी की राख में १.६ घनत्व का सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड मिलाया जाता है। ऐसा करने पर अविलेय कैलसियम सलफेट तो अवक्षिप्त हो जाता है, और फॉसफेरिक ऐसिड विलयन में चला जाता है—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4$$

छान कर सलफेट को अलग कर देते हैं। जो फॉसफोरिक ऐसिड का विलयन रहा, उसे उड़ा कर गाढ़ा चासनी सा करते हैं। इसमें फिर २५% लकड़ी का कोयला या कोक मिलाते हैं, और गरम करके सुखा लेते हैं, फिर अपावृत्त भट्ठी (muffle furnace) में गरम करते हैं। प्रतिक्रिया में फॉसफोरिक ऐसिड पहले तो मेटाफॉसफेारिक ऐसिड में परिणत होता है; और फिर श्वेत ताप तक कोयले के साथ दहक कर अपचित हो जाता है। इस प्रकार फॉसफोरस की जो भापें उठीं वे लोहे के नलों में होकर पानी की नाँदों में ठंढी होकर जम जाती हैं—

$$H_3PO_4 = H_2O + HPO_3$$
$$2HPO_3 + 6C = H_2 + 2P + 6CO$$

हड्डी → हड्डी का कोयला → हड्डी की राख —H_2SO_4→ $CaSO_4$ / फॉसफोरिक ऐसिड

फॉसफोरिक ऐसिड ↓ गरम

फॉसफोरस ← — मेटा फॉसफेारिक ऐसिड

इस प्रकार प्राप्त फॉसफोरस में थोड़ा सा घुला कार्बन भी रहता है। पानी के भीतर ही भीतर इसे फिर पिघलाते हैं, और क्रोमिक ऐसिड के योग

से अशुद्धियों को उपचित कर देते हैं। जो स्वच्छ फॉसफोरस रह जाता है, उसकी दण्डिकायें ढाल लेते हैं।

खनिज से फॉसफोरस—फॉसफोरस बनाने की आधुनिक विधि में खनिजों के कैलसियम फॉसफेट का उपयोग किया जाता है। इसमें कोक और बालू मिलाते हैं। तीनों के मिश्रण को अच्छी तरह सुखा लेते हैं। और फिर ऊपर "हौपर" (क) से बिजली की भट्टी में छोड़ते हैं। यह भट्टी लोहे की टंकी के समान है जिसके भीतर आग्नेय ईंटों का अस्तर लगा होता है। ऊपर की ओर एक पार्श्व में वाष्पों के निकलने का एक मार्ग (घ) होता है। भट्टी के अगल बगल कार्बन के दो विद्युत् द्वार (एलेक्ट्रोड) होते हैं (ग)। बिजली प्रवाहित करके भट्टी में ११५०° का तापक्रम लाते हैं। इस तापक्रम पर स्रवण आरंभ होता है, और फिर तापक्रम धीरे धीरे १५००° तक बढ़ा देते हैं।

चित्र ९५—खनिज से फॉसफोरस

कैलसियम फॉसफेट और बालू की प्रतिक्रिया से ऊँचे तापक्रम पर (११५०° पर) पहले फॉसफोरस पंचौक्साइड मुक्त होता है—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

बाद को यह पंचौक्साइड कार्बन से अपचित होकर फॉसफोरस देता है—

$$2P_2O_5 + 10C = P_4 + 10CO$$

कैलसियम सिलिकेट १२५०° के निकट गलता है। १४००° के निकट तक गल कर द्रव हो जाता है। भट्टी के पेंदे के पास एक छेद (च) होता है, उसमें से यह समय समय पर बहा लिया जाता है। हॉपर में से और खनिज भट्टी में छोड़ देते हैं।

इस प्रकार प्राप्त फॉसफोरस कुछ गन्दे रंग का होता है। इसे पानी के

भीतर ही गलाते हैं, और इसमें सोडियम द्विक्रोमेट का ४% विलयन अम्लीकृत करके डालते हैं, मिश्रण को कुछ घंटे रख छोड़ते हैं। फिर क्रोमद्रव को निकाल कर फेंक देते हैं। इस प्रकार जो पीला फॉसफोरस मिला उसे गरम पानी से धोते हैं, और कैनवस के थैलों में छानते हैं। बाद को इसकी दण्डिकायें ढाल ली जाती हैं और काँच या टीन के बर्त्तनों में पानी के भीतर रक्खी जाती हैं।

लाल फॉसफोरस—हवा की अनुपस्थिति में पीले या श्वेत फॉसफोरस को २४०°–२५०° तक गरम करने पर लाल फॉसफोरस बनता है। यदि तापक्रम और ऊँचा लिया जाय तो लाल फॉसफोरस फिर पीला बन जाता है। पीले फॉसफोरस का क्वथनांक २८७° के निकट है। इस तापक्रम पर बन्द बर्त्तन में यदि फॉसफोरस को कुछ मिनटों तक गरम होने दिया जाय तो यह लाल बन जाता है। यदि इसमें आयोडीन का सूक्ष्म अंश मिला दिया जाय तो यह परिवर्त्तन और शीघ्र होता है। प्रतिक्रिया यह है—

श्वेत फॉसफोरस ⇌ लाल फॉसफोरस + ३·७ केलॉरी।

परिवर्त्तन करने के लिये श्वेत फॉसफोरस को लोहे के अण्डाकार बर्त्तन में गरम करते हैं। इसमें एक सीधी ऊर्ध्व नली होती है जिसमें एक संरक्षक वाल्व भी होता है। इस्पात की नलियों में बन्द दो थर्मामीटर भी इसमें तापक्रम के नियंत्रण के लिये लगे होते हैं।

जब परिवर्त्तन समाप्त हो जाय, तो प्राप्त पदार्थ को कॉस्टिक सोडा के विलयन से प्रतिकृत करते हैं। यदि श्वेत फॉसफोरस कुछ भी बचा होगा, तो इसमें घुल जायगा। लाल फॉसफोरस को धोकर फिर सुखा लिया जाता है।

फॉसफोरस के गुण—लाल और श्वेत फॉसफोरस के भौतिक गुण नीचे की सारणी में दिये जाते हैं—

	लाल फॉसफोरस	श्वेत फॉसफोरस
द्रवणांक	६००–६१५°	४३·३°
क्वथनांक	बहुत ऊँचा	२६०°
घनत्व	२·१६	१·८३६
पानी में विलेयता	अविलेय	बहुत थोड़ा विलेय
अन्य विलायकों में विलेयता	अविलेय	ईथर, कार्बन द्विसलफाइड, तारपीन आदि में विलेय

श्वेत या पीला फॉसफोरस—यह मोम की तरह अल्प-पारदर्शक श्वेत पदार्थ है। ५·५° के निकट यह भंजनशील हो जाता है, पर १५° के ऊपर मोम सा नरम हो जाता है। ४३° के निकट यह पिघलता है, और पीला द्रव मिलता है। यह पानी के भीतर ही पिघलाया जाता है। २६०° के निकट उबल कर नीरंग वाष्पें देता है। ५१२° और १०४०° के बीच में इसका वाष्प घनत्व ६२ के लगभग है, जिसके अनुसार अणुभार १२४ हुआ। अतः इसके अणु का सूत्र P_4 हुआ, अर्थात् इसका अणु चतुः-परमाणुक है। १५००°–१७००° के बीच में वाष्प घनत्व कम हो जाता है और निम्न साम्य स्थापित होता है—

$$P_4 \rightleftharpoons 2P_2$$

१२००° पर ५०% P_2, और ८००° पर केवल १०% P_2 रहता है। १ भाग कार्बन द्विसलफाइड में यह ६ भाग विलेय है। ईथर और सुगन्धित तैलों में भी कुछ विलेय है।

फॉसफोरस ज्वलनशील सक्रिय पदार्थ है। ४५° पर ही हवा में आग पकड़ लेता है। इसीलिये इसे पानी के भीतर रखते हैं। अँधेरे में यह हरी आभा से चमकता है। कारण यह है कि बहुत धीरे धीरे इसका उपचयन होता रहता है। इस दृश्य को **प्रस्फुरण** या **स्कन्दन** (phosphorescence) कहते हैं।

फॉसफोरस त्वचा पर घाव करता है, और विषैला भी है। ०·१५ ग्राम सेवन से मृत्यु संभव है। कभी कभी मृत्यु ०·०४ ग्राम से ही हो जाती है। चूहों को मारने में काम आता है। लहसुन की सी गन्ध और इसका स्वाद चूहों को आकर्षक प्रतीत होता है। पहले जब दियासलाइयों पर पीला फॉस-

फोरस लगा था, तो चूहे दियासलाइयों को खाने आते थे, और आग भी लगा देते थे जिनसे दुर्घटनायें हो जाती थीं। इस फॉसफोरस की वाष्पें भी विषैली होती हैं। इसके व्यवसाय में कार्य करने वाले मजदूरों के दाँत हिलने लगते हैं, और नीचे के जबड़े की हड्डियाँ भी क्षीण हो जाती हैं।

लाल फॉसफोरस—इसका रंग लोहे की तरह धूसर होता है। यह एलकोहलीय पोटाश में विलेय है, और घुल कर लाल रंग देता है। इस विलयन में ऐसिड डालने पर यह अवक्षिप्त हो जाता है। यह हवा में जल्दी आग नहीं पकड़ता। इसे आसानी से २६०° तक गरम कर सकते हैं। इसे पानी के भीतर नहीं रखना पड़ता। यह क्लोरीन से भी आसानी से नहीं संयुक्त होता जैसा कि श्वेत फॉसफोरस। यह विद्युत् का चालक नहीं है। इसके रॉम्भोफलकीय सूक्ष्म मणिभ होते हैं। कुछ रसायनज्ञों की धारणा है कि लाल फ़ॉसफोरस फॉसफोरस का विशुद्ध बहुरूप नहीं है। यह फॉसफोरस धातु और सिन्दूरी फॉसफोरस का ठोस विलयन है क्योंकि इसके दहन-ताप (heat of combustion) आदि गुण परिवर्त्तित होते रहते हैं।

सिन्दूरी या सुर्ख फॉसफोरस (Scarlet phosphorus)—यदि फॉस-फोरस त्रिब्रोमाइड में मामूली फॉसफोरस का १०% विलयन लिया जाय और १० घंटे गरम किया जाय तो तलैटी में सिन्दूरी फॉसफोरस बैठ जायगा। वैसे तो यह लाल फॉसफोरस से मिलता जुलता है, पर उसकी अपेक्षा कहीं अधिक क्रियाशील है। पर फिर भी हवा में उतनी जल्दी उपचित नहीं होता जितना कि श्वेत फॉसफोरस। यह क्षारों में विलेय है, और फॉसफीन देता है, और ताम्र सलफेट विलयन का भी अपचयन करता है। यह नाइट्रिक ऐसिड के साथ भी उग्र प्रतिक्रिया करता है। सिन्दूरी फ़ॉसफोरस विषैला नहीं है।

फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड को पारे के साथ २४०° पर गरम करने पर भी शुद्ध सिन्दूरी फॉसफोरस बनता है—

$$2PBr_3 + 3Hg = 3HgBr_2 + 2P$$

बीटा-श्वेत फॉसफोरस—साधारण श्वेत फॉसफोरस तो ऐलफा-श्वेत फॉसफोरस है। यदि इसे—७६·६° तक ठंडा किया जाय अथवा ऐलफा-श्वेत फॉसफोरस पर १२००० वायुमंडल का दाब डाला जाय तो यह बीटा-श्वेत फॉसफोरस में परिणत हो जाता है। इसके मणिभ षट्कोणीय जाति के हैं।

गामा-श्वेत फॉसफोरस—वर्नन (Vernon) के कथनानुसार श्वेत

फॉसफोरस का एक तीसरा रूप तब प्रकट होता है जब द्रव फॉसफोरस को बहुत धीरे धीरे ठंढा होने दिया जाता है। इसका द्रवणांक ४५.३° है और घनत्व १.८२७।

फॉसफोरस धातु या ऐलफा-श्याम फॉसफोरस—सन् १८६५ में हिट्टर्फ (Hittorf) ने बताया कि ५३०° पर बन्द नली में यदि साधारण लाल फॉसफोरस को गरम किया जाय, और नली का ऊपरी सिरा ४४° पर रक्खा जाय, तो ऐलफा-श्याम फॉसफोरस बनता है। इसके चमकदार अपारदर्शी मणिभ एकानताक्ष या राम्भो-फलकीय जाति के होते हैं। मणिभों का आपेक्षिक घनत्व २.३१६ है। यह हवा में उपचित नहीं होते। इनका ऊर्ध्वपातन होता है (उक्त नली में उड़ कर ठंढे भाग में जमा हो जाते हैं)। यदि बन्द नली में फॉसफोरस को पिघले सीसे में ४००° पर रक्खा जाय और मणिभ बनने दिये जायं, तब भी ऐलफा-श्याम फॉसफोरस बनता है। बाद को हलके नाइट्रिक ऐसिड के योग से सीसा तो घोल लिया जाता है, और ऐलफा-श्याम फॉसफोरस बच रहता है। यह फॉसफोरस विद्युत् का चालक नहीं है।

बीटा-श्याम फॉसफोरस—श्वेत फॉसफोरस को २००° पर १२००० किलोग्राम प्रति वर्ग सेंटीमीटर के दाब पर रखने से यह बनता है। इसका घनत्व २.६९ और द्रवणांक के ५८७.५° है। यह ४००° पर भी हवा में नहीं जलता। यह बिजली का अच्छा चालक है।

बैंजनी फॉसफोरस—श्वेत फासफोरस में सोडियम का सूक्ष्मांश मिला कर बहुत ऊँचे दाब पर २००° पर रखने पर बैंजनी फासफोरस बनता है। यह मणिभीय पदार्थ है। घनत्व २.३५ है और द्रवणांक ५८९.५°।

फॉसफोरस के रासायनिक गुण—लाल और श्वेत फॉसफोरस दोनों क्रियावान् पदार्थ हैं, पर श्वेत फॉसफोरस तो बहुत ही कर्मण्य है। दोनों ही हवा या ऑक्सीजन में जल कर मुख्यतया फॉसफोरस पंचौक्साइड देते हैं और कुछ त्रिऑक्साइड भी बनता है—

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5 \text{ या } P_4O_{10}$$
$$P_4 + 3O_2 = 2P_2O_3$$

श्वेत फासफोरस हवा के साधारण तापक्रम पर ही ऑक्सीजन से संयुक्त होता रहता है (और P_2O_3 मुख्यतया बनता है), और इस प्रतिक्रिया में जो शक्ति विसर्जित होती है उसके कारण यह चमकता रहता है (स्फुरण)।

फॉसफोरस की इस आभा (glow) को ज्वाला ही समझा जा सकता है क्योंकि इसमें वह ज्वलनशील पदार्थ होता है, जो ऑक्सीजन से संयुक्त हो ही रहा हो। हवा के प्रवाह से इस आभा को फॉसफोरस से दूर भी खिसकाया जा सकता है। पर अन्य ज्वालाओं की अपेक्षा यह ज्वाला बहुत ठंढी है। अतः इसे "ठंढी ज्वाला" (cold flame) कहा जाता है। अन्य ठंढी ज्वालायें भी ज्ञात हैं। थायोफासफोरिल फ्लोराइड की ज्वाला में तो हाथ रक्खा जा सकता है, और हाथ में जलन नहीं मालूम होती।

फॉसफोरस की आभा के लिये ऑक्सीजन के दाब की एक विशेष सीमा आवश्यक है (१ से ६०० मि० मी० दाब)। १ मि० मी० से कम के दाब में भी आभा मिट जाती है, और ६०० मि० मी० से अधिक के दाब में भी नहीं रह पाती। आभा बनते समय कई प्रतिक्रियाओं की शृंखला चलती है। प्रतिक्रियायें इस प्रकार हैं--

$$P_4 \rightarrow 2P_2$$

$P_2 +$ ऑक्सीजन $\rightarrow$ फॉसफोरस ऑक्साइड* + विकिरण

$P_4 +$ फॉसफोरस ऑक्साइड* $\rightarrow 2P_2 +$ फॉसफोरस ऑक्साइड

तारक चिह्न (*) लगा ऑक्साइड सक्रिय या उत्तेजित जाति का है।

लाल फॉसफोरस २६०° के निकट ही आग पकड़ता है। अतः यह निरापद पदार्थ है। लाल और श्वेत फॉसफोरस हैलोजनों से शीघ्र संयुक्त होते हैं, श्वेत फॉसफोरस तो बहुत ही शीघ्र। प्रतिक्रिया में पहले तो त्रि-हैलाइड बनता है और बाद को पंच हैलाइड—

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$
$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$
$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3$$
$$PBr_3 + Br_2 = PBr_5$$

फॉसफोरस और गन्धक के योग से कई सलफाइड बनते हैं जिनमें P_4S_3 और P_2S_5 मुख्य हैं। P_4S_3 का उपयोग दियासलाइयों में होता है।

धातुओं के योग से फॉसफोरस फॉसफाइड बनाता है। जैसे सोडियम के साथ Na_3P। मटर के दाने के बराबर सोडियम लेकर बन्द मूषा में इतने ही बड़े शुष्क फॉसफोरस के दाने के साथ गरम करो। लपक उठेगी, और

तत्क्षण सोडियम फॉसफाइड बनेगा। पानी में डालने पर ही यह जल उठता है, क्योंकि फॉसफीन गैस बनती है।

फॉसफोरस प्रबल अपचायक पदार्थ है। इसको ईथर में घोल कर स्वर्ण क्लोराइड या प्लैटिनिक क्लोराइड के विलयन में छोड़ें तो श्लैष (कोलायडीय) स्वर्ण या श्लैष प्लैटिनम मिलेगा। नाइट्रिक ऐसिड के संपर्क से फॉसफोरस आर्थो-फॉसफोरिक ऐसिड में परिणत हो जाता है। ये प्रयोग श्वेत फासफोरस से करने चाहिये। ताम्र सलफेट को भी श्वेत फॉसफोरस अपचित करके ताम्र-फॉसफाइड और धातु ताँबा देता है।

(क) $AuCl_3 + P = Au + PCl_3$
$PCl_3 + H_2O = 2HCl + POCl_3$

(ख) $P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$

(ग) $4P + 3CuSO_4 + 6H_2O = Cu_3P_2 + 2H_3PO_3 + 3H_2SO_4$
$Cu_3P_2 + 5CuSO_4 + 8H_2O = 8Cu + 5H_2SO_4 + 2H_3PO_4$

श्वेत फॉसफोरस कास्टिक सोडा के योग से फॉसफीन देता है—

$$4P + 3NaOH + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3$$

पर लाल फॉसफोरस कास्टिक सोडा के योग से प्रतिकृत नहीं होता।

कास्टिक सोडा और श्वेत फॉसफोरस की प्रतिक्रिया में थोड़ा सा फॉसफोरस, द्विहाइड्राइड P_2H_4, भी बनता है—

$$6P + 4NaOH + 4H_2O = 4NaH_2PO_2 + P_2H_4$$

और कभी कभी हाइड्रोजन भी बनता है—

$$2P + 2NaOH + 2H_2O = 2NaH_2PO_2 + H$$

फॉसफोरस का परमाणुभार—फॉसफोरस का परमाणु भार स्पष्टतः ३१ के लगभग है, क्योंकि इसके जितने वाष्पशील यौगिक (जैसे फॉसफीन, फॉसफोरस त्रिऑक्साइड, त्रिक्लोराइड आदि) हैं, उनमें से किसी में भी प्रति ग्राम-अणु ३१ ग्राम से कम फॉसफोरस नहीं है। रजत फॉसफेट की ज्ञात मात्रा से कितना रजत ब्रोमाइड बनता है, यह जान कर भी फॉसफोरस का शुद्ध परमाणुभार निकाला गया है, क्योंकि रजत, ब्रोमीन और ऑक्सीजन का परमाणु भार तो मालूम ही है। टेर-गेज़ेरियन (Ter-Gazarian) ने

कैलसियम फॉसफाइड और पानी के योग से फॉसफीन गैस तैयार की और **इसे** द्रवीभूत करके आंशिक स्रवण द्वारा शुद्ध किया। इसका फिर वाष्प घनत्व निकाला। १ लीटर गैस का भार उसे १.५२६३ ग्राम मिला, जिसके आधार पर अणुभार ३३.६३० निकला। यदि हाइड्रोजन का परमाणुभार १.००८ माना जाय तो फॉसफोरस का परमाणुभार ३३.६३०—३.०२४=३०.६०६ होना चाहिये। अन्तःराष्ट्रीय समिति द्वारा स्वीकृत परमाणुभार ३१.०२ है।

दियासलाई का व्यवसाय—१८वीं शताब्दी के अन्त तक सभी देशों में चकमक पत्थर के समान किसी पत्थर को रगड़ कर आग की चिनगारियाँ निकाली जाती थीं। भारतवर्ष में यज्ञ के लिये काष्ठ को रगड़ कर आग तैयार की जाती थी। यूरोप में इस्पात और फ्लिंट के द्वारा चिनगारियाँ निकालते थे, और चीड़ की पतली पतली लकड़ियों के सिरों को गन्धक में डुबो कर सुखा कर रखते थे। ये तीलियाँ आग पकड़ लेती थीं। चिनगारियाँ रुई सुलगाने में भी काम आती थीं।

सन् १८०५ में चैन्सल (Chancel) ने एक बोतल में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से संतृप्त ऐसबेस्टस लिया, और लकड़ी की तीलियों के सिरे पर गन्धक, पोटाश क्लोरेट और चीनी का मिश्रण लगाया। तीलियाँ सलफ्यूरिक ऐसिड के संपर्क में आते ही जल उठती थीं। रासायनिक प्रतिक्रिया द्वारा इस प्रकार आग तैयार की गयी।

सन् १८०६ में पेरिस में फॉसफोरस की दियासलाइयों का प्रचार आरंभ हुआ। पर ये दियासलाइयाँ बहुत शीघ्र जल उठती थीं। डोरपस (Dorepas) ने सुझाया कि यदि फॉसफोरस में मेगनीशिया मिला दिया जाय तो फॉसफोरस इतनी जल्दी न जलेगा। कहा जाता है कि डिरोस्ने (Derosne) ने रगड़ कर जलाये जाने वाली फॉसफोरस लगी हुई तीलियों का पहली बार प्रचार किया।

गन्धक और फॉसफोरस गला कर नली में अच्छी तरह बन्द रक्खा गया। जब कोई तीली जलानी होती तो इस मिश्रण में डुबोयी जाती। यह बाहर हवा में निकालते ही जल उठती थी। इस प्रकार की दियासलाई का प्रयोग सन् १८१६ में हुआ।

सन् १८२७ में वस्तुतः पहली घर्षण-दियासलाई इंगलैंड में बनी। इसका नाम कॉनग्रीव (Congreves) रक्खा गया (सर विलियम कॉनग्रीव के नाम पर)। इसमें लकड़ी की सलाइयों के मुँह पर गन्धक और एण्टीमनी

सलफाइड, पोटाश क्लोरेट और गोंद का मिश्रण लगा था। एक डिबिया में ८४ सलाइयाँ रहती थीं और यह १ शिलिंग को बिकती थीं। डिबिया के साथ में सैण्डपेपर (रेगमाल) मिलता था। जिस पर काँच का महीन चूरा लगा होता था। इसे मोड़ कर मोड़ में से रगड़ कर दियासलाई निकालने पर आग जल उठती थी।

फॉसफोरस की दियासलाइयों का प्रचार सन् १८३३ से बढ़ा। लंडन में जोन्स ने १८३० में प्रोमीथियन दियासलाइयों का पेटेंट लिया। इनमें फॉसफोरस न था। पर बाद को तो फॉसफोरस का प्रचार इतना बढ़ गया, कि आज तक इनका महत्व है।

प्रारंभिक दियासलाइयों में यह मसाला लगाया जाता था—फॉसफोरस (२०·५), गन्धक (१४.३), पोटैसियम क्लोरेट (३२·१), खड़िया (८·०), डेक्सट्रिन (२५·१)

श्वेत फॉसफोरस की दियासलाई—सलाइयों के मुंह पर ४·७ प्रतिशत मामूली सफेद फॉसफोरस लेड ऑक्साइड में मिलाकर लगाया जाता था। सरेस, लोहे का ऑक्साइड आदि पदार्थ भी आवश्यकतानुसार लगाते थे।

संरक्षित दियासलाई (Safety Matches)—पुरानी दियासलाइयाँ कहीं भी रगड़ देने पर जल उठती थीं। अतः कई बार दुर्घटनायें हो गयीं। तब से अब संरक्षित दियासलाइयों का प्रचार है। आज कल की इन दियासलाइयों के मुख पर पोटैसियम क्लोरेट और गन्धक होता है। डिबिया पर जो मसाला लगा होता है, उसमें लाल फॉसफोरस, एण्टीमनी सलफाइड और पिसा

चित्र ६६—विभिन्न प्रकार की दियासलाइयाँ

काँच होता है। चीड़ की पतली पतली सलाइयाँ पहले तो मोम में डुबोई जाती हैं, और फिर पोटैसियम क्लोरेट और गन्धक के मिश्रण में।

सलाई—पोटैसियम क्लोरेट (१८), पोटैसियम द्विक्रोमेट (१.६), गन्धक (०.४), मैंगनीज़ द्विऑक्साइड (१.८), आयरन ऑक्साइड (१), राल (१), काँच का चूरा (२), सरेस (१) और गोंद (४) किलो।

डिबिया पर—लाल फॉसफोरस (१), एण्टीमनी सलफाइड, Sb_2S_3 (०.२५), दिये का काजल (०.५०) और डेक्सट्रिन (३.३०) किलो।

फॉसफोरस हाइड्राइड—फॉसफोरस हाइड्रोजन के साथ चार हाइड्राइड बनाता है।

फॉसफीन—PH_3 या फॉसफोरेटेड हाइड्रोजन (गैसीय)।

द्विहाइड्रोजन फॉसफाइड, P_2H_4 —या द्रव फॉसफोरेटेड हाइड्रोजन।

दो प्रकार के ठोस फॉसफोरेटेड हाइड्रोजन—$P_{12}H_6$ और P_9H_2

इन चारों में फॉसफीन अधिक उल्लेखनीय है। जैसे नाइट्रोजन से अमोनिया, NH_3, और अमोनियम यौगिक, NH_4 य, बनते हैं, उसी प्रकार फॉसफोरस से **फॉसफीन** PH_3, और **फॉसफोनियम** यौगिक, PH_4 य, बनते हैं।

फॉसफीन, PH_3—सन् १७८३ में गेनगेम्ब्रे (Gengembre) ने सफेद फॉसफोरस को कॉस्टिक पोटाश के विलयन के साथ उबाल कर इसे तैयार किया। पोटाश के स्थान में कॉस्टिक सोडा, बेराइटा या चूना किसी का भी उपयोग किया जा सकता है। कार्बनिक यौगिकों के सड़ने पर भी फॉसफीन बनता है। दलदल वाले स्थानों में ज्वाला की सी चमक, अथवा कभी कभी कबरिस्तानों में हलकी सी रोशनी की झलक जो दीख जाती है, वह बहुधा फॉसफीन के उपचयन के कारण है।

चित्र ६७—फॉसफीन बनाना

फॉसफीन बनाने की सबसे सरल विधि कॉस्टिक सोडा और श्वेत फॉसफोरस के योग से है। प्रतिक्रिया में सोडियम हाइपोफॉसफाइट और फॉसफीन बनते हैं—

$$3NaOH + 4P + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3$$

प्रयोग के समय सम्पूर्ण उपकरणों में कहीं भी हवा नहीं होनी चाहिये क्योंकि हवा के योग से फॉसफीन जल उठता है। कांच की फ्लास्क में ५ ग्राम श्वेत फॉसफोरस लो और २०% कॉस्टिक सोडा के विलयन के १०० c.c. लो। उपकरण चित्र की भांति ठीक करो। इसमें कोल गैस प्रवाहित करके भीतर की सब हवा निकाल दो। अब मिश्रण को गरम करो। फ़ॉसफीन निकलेगा। पानी से बाहर आते ही प्रत्येक बुदबुदा जल उठेगा, और फॉसफोरस पंचौक्साइड के धूम के सुन्दर वलय ऊपर उठेंगे।

धातुओं के फॉसफाइड और पानी के योग से भी फॉसफीन बनता है, विशेषतया कैलसियम और सोडियम फॉसफाइड से।

$$Na_3P + 3H_2O = 3NaOH + PH_3$$
$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$
$$AlP + 3H_2O = Al(OH)_3 + PH_3$$

समुद्र पर संकेत समाचार भेजने में कैलसियम फॉसफाइड का प्रयोग किया गया है। कैलसियम सलफाइड समुद्र के पानी में डाला जाता है, और जो लपट उठती है, उसे समुद्र का पानी बुझा नहीं सकता। इसे बड़वानल कहा जा सकता है।

फॉसफीन का वाष्प घनत्व १७ है। अतः अणुभार ३४ हुआ। यह इस सूत्र PH_3 की पुष्टि करता है। फॉसफीन को तांबे के साथ बिजली की चिनगारियों के योग से गरम करने पर ताम्र फॉसफाइड, लाल फॉसफोरस और हाइड्रोजन बनता है। प्रयोग में देखा गया है कि २ आयतन फॉसफीन से ३ आयतन हाइड्रोजन मिलता है—

$$2P_nH_3 = 2nP + 3H_2$$

२ आयतन ३ आयतन

वाष्प घनत्व से स्पष्ट है कि n का मान १ है।

शुद्ध फॉसफीन फॉसफोरस ऐसिड को गरम करके बनता है—

$$4H_3PO_3 = 3HPO_3 + 3H_2O + PH_3$$

फॉसफोनियम आयोडाइड को कॉस्टिक पोटाश के विलयन के साथ गरम करने पर भी शुद्ध फॉसफीन मिलता है—

$$PH_4I + KOH = PH_3 + H_2O + KI$$

टिप्पणी—फॉसफोरस और कास्टिक सोडा के योग से फॉसफीन ही नहीं प्रत्युत हाइड्रोजन भी थोड़ा सा निम्न प्रतिक्रिया से बनता है—

$$2P+2NaOH+2H_2O=2NaH_2PO_2+H_2$$

प्रतिक्रिया में द्रव द्विहाइड्रोजन फॉसफाइड, P_2H_4, भी थोड़ा सा बनता है—

$$6P+4NaOH+4H_2O=4NaH_2PO_2+P_2H_4$$

कुछ लोगों की धारणा है कि शुद्ध फॉसफीन हवा के योग से अपने आप नहीं जल उठता। अपने आप जल उठने वाली चीज तो P_2H_4 है, जो फॉसफीन के साथ ही सूक्ष्म मात्रा में बनता है। डेवी ने फॉसफोरस ऐसिड गरम करके शुद्ध फॉसफीन बनाया—

$$4H_3PO_3=3HPO_3+3H_2O+PH_3$$

यह फॉसफीन स्वतः ज्वलनशील न था। १००° तक गरम करने पर ही जलता था।

सन् १८४५ में थेनार्ड (Thenard) ने भी यह दिखाया कि यदि फॉसफोरस और कास्टिक क्षार के योग से बना फॉसफीन हिमकारक मिश्रण के संपर्क में प्रवाहित किया जाय जिससे P_2H_4 द्रवीभूत हो जाय, तो जो शुद्ध फॉसफीन बच रहता है वह स्वतः ज्वलनशील नहीं है। फॉसफोरस और एलकोहलीय कास्टिक पोटाश के योग से बने फॉसफीन में हाइड्रोजन तो थोड़ा सा होता है, फिर भी यह स्वतः ज्वलनशील नहीं है। इन सब प्रयोगों से स्पष्ट है कि फॉसफीन की स्वतः-ज्वलनशीलता P_2H_4 के कारण है।

फॉसफीन के गुण—यह नीरंग गैस है। इसमें लहसुन की सी या मछली की सी तीक्ष्ण गन्ध होती है। श्वास की दृष्टि से यह विषैला है। यह गैस पानी, एलकोहल या ईथर में बहुत ही कम विलेय है।

शुद्ध फॉसफीन और ऑक्सीजन का मिश्रण स्वतः ज्वलनशील नहीं है पर यदि गैस-दाब बहुत कम कर दिया जाय तो प्रबल विस्फोट होता है। फॉसफीन हवा में जलने पर फॉसफोरस पंचौक्साइड देता है—

$$2PH_3+4O_2=P_2O_5+3H_2O$$

फॉसफीन प्रबल अपचायक है। ताम्र सलफेट के विलयन में प्रवाहित करने पर ताँबे का या ताम्र फॉसफाइड का लाल अवक्षेप देता है—

$$3CuSO_4+4PH_3=Cu_3P_2+3SO_2+6H_2O+2P$$

या $$3CuSO_4+4PH_3=3Cu+3SO_2+6H_2O+4P$$

इसी प्रकार स्वर्ण और रजत लवणों के अपचयन से भी धातु मिलती है।

फॉसफोनियम यौगिक—फ़ॉसफ़ीन लिटमस के प्रति तो शिथिल है पर फिर भी यह निर्बल क्षार की तरह व्यवहार करता है। इसके लवण फॉसफोनियम कहलाते हैं।

$$PH_3+H\,य=PH_4\,य$$

फॉसफीन और शुष्क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का मिश्रण वायु के दाब पर तो संयुक्त नहीं होते पर यदि १५° पर दाब १८ वायुमंडल का हो जाय अथवा यदि तापक्रम —३५° तक ठंढा किया जाय तो ये संयुक्त हो जाते हैं। और **फॉसफोनियम क्लोराइड** के सफेद मणिभ मिलते हैं। ऊँचे तापक्रमों पर यह साम्य रहता है—

$$PH_4Cl \rightleftharpoons PH_3+HCl$$

फॉसफीन और हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड का मिश्रण ठंढे फ्लास्क में प्रवाहित करने पर **फॉसफोनियम ब्रोमाइड**, PH_4Br, मिलता है जो क्लोराइड की अपेक्षा अधिक स्थायी है—

$$PH_3+HBr \rightleftharpoons PH_4Br$$

फॉसफीन और हाइड्रोआयोडिक ऐसिड में संयोग आसानी से वायु-मंडल के दाब और साधारण तापक्रम पर ही हो जाता है। **फॉसफोनियम आयोडाइड**, PH_4I, काफी स्थायी यौगिक है। इसके मणिभों का ऊर्ध्व-पातन किया जा सकता है। फॉसफोनियम आयोडाइड बनाने की सुविधा-जनक विधि तो फॉसफोरस, आयोडीन और पानी के योग से है—

$$9P+5I+16H_2O-4H_3PO_4+5PH_4I$$

सफेद फॉसफोरस (१०० भाग) को कार्बन द्विसलफाइड (१०० भाग) में घोलते हैं। फिर भभके में (जिसमें से हवा कार्बन द्वि ऑक्साइड के प्रवाह से निकाल दी गई हो) आयोडीन (१७५ भाग) मिलाते हैं। CO_2 के प्रवाह में गरम करके कार्बन द्विसलफाइड को जलऊष्मक पर स्रवित कर लेते हैं। फिर फॉसफोरस आयोडाइड पर पानी (८५ भाग) डाला जाता है और गरम करके फॉसफोनियम आयोडाइड प्राप्त कर लेते हैं।

चित्र ६८—फॉसफोनियम आयोडाइड

फॉसफोनियम आयोडाइड पानी या क्षार के विलयनों के योग से शुद्ध फॉसफीन देता है—

$$PH_4I + NaOH = PH_3 + NaI + H_2O$$

द्विहाइड्रोजन फॉसफाइड, P_2H_4 (फॉसफोरस द्विहाइड्राइड)—गरम पानी और कैलसियम द्विफॉसफाइड के योग से यह बनाया जाता है—

$$Ca_2P_2 + 4H_2O = 2Ca(OH)_2 + P_2H_4$$

एक वुल्फ-बोतल में ६०° का पानी रखते हैं, और मोटी नली द्वारा इस पानी में कैलसियम द्वि फॉसफाइड के टुकड़े छोड़ते हैं। वुल्फ-बोतल में से हाइड्रोजन प्रवाहित करके हवा निकाल देते हैं। हाइड्रोजन फॉसफाइड की वाष्पों को द्रावण मिश्रण में ठंडा करके द्रवीभूत कर लेते हैं।

इस गैस का वाष्प घनत्व ३३ के लगभग है अतः अणुभार ६६ हुआ, जिससे इसका सूत्र P_2H_4 हुआ। अतः संगठन की दृष्टि से यह हाइड्रैज़ीन, N_2H_4, से मिलता जुलता है। यह द्रव पदार्थ है जिसका क्वथनांक ५८° (७३५ मि० मी० पर) है। धूप में रख छोड़ने पर यह द्रव विभक्त हो जाता है, और फॉसफीन गैस और ठोस पीला पदार्थ $P_{12}H_6$ बनता है—

$$15P_2H_4 = P_{12}H_6 + 18PH_3$$

ठोस हाइड्रोजन फॉसफाइड, $P_{12}H_6$ और P_9H_2 :—जैसा अभी कहा गया, द्विहाइड्रोजन फॉसफाइड को धूप में रखने पर पीला ठोस फॉसफाइड $P_{12}H_6$, बनता है। यह सफेद फॉसफोरस में विलेय है। फॉसफोरस के

हिमांक का कितना अवनमन (depression) होता है, यह जान कर इसका अणुभार निकाला गया। इसके आधार पर इसका सूत्र $P_{12}H_6$ ठहरा।

$P_{12}H_6$ को शून्य नली में गरम किया जाय तो यह शुद्ध फॉसफीन देता है, और एक लाल ठोस हाइड्रोजन फॉसफाइड बनता है, जिसका सूत्र P_9H_2 है--

$$5P_{12}H_6 = 6P_9H_2 + 6P_9H_3$$

सोडियम फॉसफाइड, Na_2P_5, और हलके ऐसीटिक ऐसिड के योग से एक और ठोस हाइड्रोजन फॉसफाइड, P_5H_2, संभवतः बनता है।

फॉसफोरस ऑक्साइड--फॉसफोरस के कई ऑक्साइड, P_2O_3, P_2O_4, P_2O_5 और P_2O_6, ज्ञात हैं पर इनमें विशेष महत्व के केवल त्रिऑक्साइड, P_2O_3, और पंचौक्साइड, P_2O_5, हैं।

फॉसफोरस ऑक्साइड, या त्रिऑक्साइड, P_2O_3—यदि श्वेत फॉसफोरस को हवा में धीरे धीरे गरम किया जाय, तो यह बनता है। साथ में पंचौक्साइड, P_2O_5, भी बनता है। ठंढा करने पर दोनों का चूर्ण प्राप्त होता है। यदि इस मिश्रण को ५०°-६०° तक गरम किया जाय, तो अधिक वाष्पशील होने के कारण त्रिऑक्साइड की भापें पहले उठती हैं। इन्हें ठंढा करके ठोस मोम ऐसा त्रिऑक्साइड मिलता है। यह गरम पानी में पिघल जाता है। इसमें लहसुन की सी गन्ध होती है। हवा में गरम करने पर यह जल उठता है और तेज़ प्रकाश निकलता है--

$$P_2O_3 + O_2 = P_2O_5$$

चित्र ६६—फॉसफोरस त्रिआक्साइड बनाना

ठंडे पानी के योग से यह **फॉसफोरस ऐसिड**, H_3PO_3, देता है—

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

गरम पानी और फॉसफोरस ऐसिड के योग में फॉसफ़ीन, लाल फॉसफोरस और फॉसफोरिक ऐसिड बनते हैं—

$$2P_2O_3 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_4$$

क्षारों के साथ भी ऐसी ही प्रतिक्रिया होती है।

अशुद्ध फॉसफोरस ऑक्साइड धूप में लाल पड़ जाता है जो संभवतः फॉसफोरस बनने के कारण है।

फॉसफोरस ऑक्साइड का वाष्प घनत्व ११० है, अतः अणुभार २२० हुआ। अतः इसका सूत्र P_4O_6 होना चाहिये। बेंज़ीन के हिमांक के अवनमन से भी यही सिद्ध होता है।

क्लोरीन में यह स्वतः जल उठता है, और फॉसफोरस ऑक्सक्लोराइड, $POCl_3$, और फॉसफोरिल क्लोराइड, PO_2Cl, बनते हैं।

$$P_2O_3 + 2Cl_2 = POCl_3 + PO_2Cl$$

यह ऑक्साइड ईथर, कार्बन द्विसलफाइड, बेंज़ीन और क्लोरोफार्म में विलेय है। निरपेक्ष एलकोहल के साथ जल उठता है। अमोनिया के योग से फॉसफोरस ऐसिड का द्विएमाइड बनाता है—

$$OH—P\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \xrightarrow{2NH_3} OH—P\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2H_2O$$

फॉसफोरस चतुः ऑक्साइड, P_2O_4—फॉसफोरस के धीरे धीरे उपचित होने पर ऑक्साइडों का जो मिश्रण बनता है, उसके ऊर्ध्वपातन से यह चतुः ऑक्साइड बनता है।

द्रव त्रिऑक्साइड, P_2O_3, को बन्द नली में गरम किया जाय तो यह २००° तक तो स्थायी रहता है, पर २१०° पर धुंधला पड़ जाता है, और ४४०° पर इसमें से एक दूसरे ऑक्साइड का ऊर्ध्वपातन होता है, जो P_2O_4 है। इसके उड़ जाने पर लाल फॉसफोरस नली में बच रहता है—

$$4P_2O_3 = 3P_2O_4 + 2P$$

इस चतुःऑक्साइड का शून्य में १८०° पर ही ऊर्ध्वपात होता है।

इसके नीरंग मणिभ पारदर्शक होते हैं। ये पानी में घुल कर फॉसफोरस ऐसिड और फॉसफोरिक ऐसिड देते हैं—

$$P_2 O_4 + 3H_2 O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

इस प्रकार यह $N_2 O_4$ के समान है।

फॉसफोरस पंचौक्साइड, $P_2 O_5$—समुचित वायु में फॉसफोरस गरम करने पर फॉसफोरस पंचौक्साइड बनता है। इसके धूमवान बादल ठंढे होने पर हलका चूर्ण देते हैं। यदि इस चूर्ण को ४४०° तक गरम किया जाय तो यह चूर्ण ठस पड़ कर भारी हो जाता है। यदि इस चूर्ण को कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में गरम किया जाय तो इसके मणिभ मिलते हैं, जिनका २५०° पर ऊर्ध्वपात होता है। दाब में रक्तताप तक गरम किये जाने पर ये पिघलते हैं।

व्यापारिक मात्रा में फॉसफोरस पंचौक्साइड हड्डी की राख या फॉसफेटों के खनिज से तैयार किया जाता है—

$$Ca_3 (PO_4)_2 + 3H_2 SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$
$$2H_3PO_4 = 3H_2 O + P_2 O_5$$

इसमें थोड़ा सा त्रिऑक्साइड भी मिला होता है। पंचौक्साइड के चूर्ण को लोहे की नली में ऑक्सीजन के प्रवाह में गरम करने पर यह त्रिऑक्सा-इड भी पंचौक्साइड में परिणत हो जाता है।

फॉसफोरस पंचौक्साइड का पानी के प्रति इतना अधिक स्नेह है कि यह शोषक का काम करता है। हवा से पानी ग्रहण करके यह मेटा-फॉस-फोरिक ऐसिड बनता है —

$$P_2 O_5 + H_2 O = 2HPO_3$$

कैलसियम क्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा शोषण होने के अनन्तर भी गैसों में जल का जो सूक्ष्म अंश बच रहता है, वह इस पंचौक्साइड की सहायता से दूर किया जा सकता है।

यह यौगिकों के अणुओं में से भी पानी का अणु पृथक् करने में समर्थ है—

$$H_2 SO_4 \xrightarrow{P_2 O_5} H_2 O + SO_3$$
$$2HClO_4 \rightarrow Cl_2O_7 + H_2 O$$

इसी प्रकार ऑक्जैमाइड से सायनोजन मिलता है—

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + 2P_2O_5 = \begin{matrix} CN \\ || \\ CN \end{matrix} + 4HPO_3$$

फॉसफोरस **परौक्साइड,** P_2O_6—फॉसफोरस पंचौक्साइड और ऑक्सीजन के मिश्रण को गरम विसर्ग नली में होकर प्रवाहित करने पर यह बनता है। यह बैंजनी रंग का ठोस पदार्थ है। पानी के योग से संभवतः यह परफॉसफोरिक ऐसिड, $H_4P_2O_8$, देता है—

$$P_2O_6 + 2H_2O = H_4P_2O_8$$

फॉसफोरस **अम्ल**—फॉसफोरस के कई अम्ल पाये जाते हैं, जिनमें निम्न उल्लेखनीय हैं—

हाइपोफॉसफोरस ऐसिड	H_3PO_2
फॉसफोरस ऐसिड	H_3PO_3
हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड	$H_4P_2O_6$
आर्थोफॉसफोरिक ऐसिड	H_3PO_4
पायरोफॉसफोरिक ऐसिड	$H_4P_2O_7$
मेटाफॉसफोरिक ऐसिड	HPO_3
परफॉसफोरिक ऐसिड	H_3PO_5 और $H_4P_2O_8$.

हाइपोफॉसफोरस ऐसिड—H_3PO_2—सन् १८१६ में ड्यूलोन (Dulong) ने इस ऐसिड की खोज की थी। हम यह कह चुके हैं कि कास्टिक सोडा और फॉसफोरस के योग से फॉसफीन बनते समय सोडियम हाइपोफॉसफाइट भी बनता है। यदि इस प्रतिक्रिया में कास्टिक सोडा की जगह बेराइटा का प्रयोग किया जाय तो बेरियम हाइपोफॉसफाइट, $Ba(H_2PO_2)_2$, बनेगा जो हाइपोफॉसफोरस ऐसिड का लवण है—

$$8P + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3 + Ba(H_2PO_2)_2$$

बेरियम हाइपोफॉसफाइट तो विलेय है, पर प्रतिक्रिया में थोड़ा सा बेरियम फॉसफेट भी बनता है जो अविलेय है।

$$Ba(H_2PO_2)_2 = Ba(HPO_4) + PH_3$$

छान कर इसे अलग कर दिया जाता है। बेराइटा का आधिक्य

कार्बन डिऑक्साइड के प्रवाह में दूर कर देते हैं। छने विलयन का फिर मणिभीकरण करके बेरियम हाइपोफॉस्फाइट, $Ba(H_2PO_2)_2.H_2O$, के मणिभ प्राप्त कर लेते हैं।

बेरियम हाइपोफॉस्फाइट के मणिभों के विलयन में सल्फ्यूरिक ऐसिड की हिसाब से निकाली ठीक आवश्यक मात्रा छोड़ कर हाइपोफॉस्फोरस ऐसिड मुक्त कर लेते हैं। बेरियम सल्फेट का अवक्षेप छान कर अलग कर देते हैं—

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_3PO_2$$

निस्यन्द (छने हुये द्रव) को १३०° गरम करके उड़ाते हैं। जब चासनी सा रह जाय तो ०° तक ठंढा करके शोषित्र (डेसिकेटर) में P_2O_5 और KOH के ऊपर सूखने देते हैं। इस प्रकार ऐसिड के मणिभ प्राप्त हो जाते हैं। बाज़ार में अधिकतर इसका १०% विलयन मिलता है।

पोटैसियम परमैंगनेट के योग से यह ऐसिड उपचित होकर फॉसफोरिक ऐसिड देता है—

$$H_3PO_2 + 2O = H_3PO_4$$

इस प्रकार इसके विलयनों का अनुमापन किया जा सकता है। यह ऐसिड १७.४°–२६° पर पिघलता है। अधिक गरम करने पर यह ऐसिड फॉसफीन देता है—

$$2H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4$$

इसके लवण भी गरम होने पर फॉसफीन देते हैं—

$$4NaH_2PO_2 = 2PH_3 + 2Na_2HPO_4$$
$$= 2PH_3 + Na_4P_2O_7 + H_2O$$

हाइपोफॉसफोरस ऐसिड प्रबल अपचायक है। अपचयन प्रक्रिया निम्न समीकरण के आधार पर होती है—

$$H_3PO_2 + 2H_2O = H_3PO_4 + 4H$$

इस प्रकार यह अमोनियित रजत नाइट्रेट के विलयन के योग से चाँदी देता है—

$$4AgNO_3 + 2H_2O + H_3PO_2 = H_3PO_4 + 4Ag + 4HNO_3$$

मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयन में हाइपोफॉसफोरस ऐसिड डालने पर केलोमल का और बाद को पारे का अवक्षेप आता है—

$$4HgCl_2 + H_3PO_2 + 2H_2O = 2Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 4HCl$$
$$2Hg_2Cl_2 + H_3PO_2 + 2H_2O = 4Hg + H_3PO_4 + 4HCl$$

यह क्लोरीन या आयोडीन से भी उपचित होता है—

$$2Cl_2 + H_3PO_2 + 2H_2O = 4HCl + H_3PO_4$$

नवजात हाइड्रोजन के योग से यह फॉसफीन देता है। हवा के ऑक्सीजन से उपचित होकर फॉसफोरस ऐसिड देता है—

$$2H_3PO_2 + O_2 = 2H_3PO_3$$

ताम्र लवण और हाइपोफॉसफोरस ऐसिड के योग से क्यूप्रस हाइड्राइड अवक्षिप्त होता है। यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से हाइड्रोजन देता है—

$$4CuSO_4 + 3H_3PO_2 + 6H_2O = 3H_3PO_4 + 4H_2SO_4 + 4CuH$$
$$2CuH + 2HCl = Cu_2Cl_2 + 2H_2$$

ऐसिड की रचना—यद्यपि इस ऐसिड में ३ हाइड्रोजन हैं, पर फिर भी यह एक भास्मिक अम्ल है—

$$H_3PO_2 + NaOH = Na(H_2PO_2) + H_2O$$
$$2H_3PO_2 + Ca(OH)_2 = Ca(H_2PO_2)_2 + 2H_2O$$

कैलसियम हाइपोफॉसफाइट का उपयोग पुष्टिकारक ओषधियों में किया जाता है।

एक-भास्मिक ऐसिड होने के कारण इसे निम्न प्रकार चित्रित करना होगा—

$$O{=}P\begin{matrix}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown H\end{matrix} \rightleftharpoons \overset{+}{H} + \left[O{=}P\begin{matrix}\diagup H\\ -O\\ \diagdown H\end{matrix}\right]^{-}$$

$$H_3PO_2 \rightleftharpoons H^{+} + H_2PO_2^{-}$$

फॉसफोरस के बाह्यतम कक्ष पर ५ ऋणाणु हैं, ऑक्सीजन के बाह्यतम कक्ष पर ६, और हाइड्रोजन के एक। अतः $H_2PO_2^{-}$ आयन में कुल २+५+१२+१ = २० ऋणाणु हुये (अन्तिम १ ऋणाणु हाइड्रोजन आयन बनने पर हाइड्रोजन से पृथक् होकर हाइपोफॉसफेट आयन पर आया)।

परमाणुओं की संख्या कुल ५ है, जिनमें से P और २O के अष्टकों के लिये २४ ऋणाणु, और २ हाइड्रोजनों के बाह्यकक्ष की पूर्ति के लिये ४ ऋणाणु, इस प्रकार कुल २४ + ४ = २८ ऋणाणु चाहिये।

इसलिये बन्धनों की संख्या ४ है (... = ४), और हम हाइपोफॉसफाइट आयन को—

$$\left[O = P \overset{H}{\underset{H}{—}} O \right]^-$$

सूत्र से चित्रित करते हैं, तो बन्धनों की संख्या ५ हो जाती है, अतः यह स्पष्ट है कि अणु-परमाणु सिद्धान्त के आधार पर वह ऑक्सीजन जो फॉसफोरस से संयुक्त है, सहसंयोज्यता वाला द्विगुण बन्धन (=) नहीं है। यहाँ भी संयोज्य-बन्धन एक है, अथवा यह कहना चाहिये कि यह अर्धध्रुवीय द्विगुण बन्धन (Semipolar double bond) है

$$\left[\bar{O} \leftarrow \overset{+}{P} \overset{H}{\underset{H}{—}} O \right]^- \qquad \bar{O} \leftarrow \overset{+}{P} \overset{H}{\underset{H}{—}} O\,H$$

हाइपोफॉसफाइट आयन हाइपोफॉसफोरस ऐसिड

$$:\ddot{O}:\overset{H}{\underset{H}{P}}:\ddot{O}: \qquad :\ddot{O}:\overset{H}{\underset{H}{P}}:\ddot{O}:H$$

आयन ऐसिड

(× हाइड्रोजन का, ॰ फॉसफोरस का, और · ऑक्सीजन का ऋणाणु है।)

फॉसफोरस ऐसिड, H_3PO_3—फॉसफोरस त्रिऑक्साइड को पानी में घोलने पर फॉसफोरस ऐसिड बनता है—

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

पर इसके बनाने की सब से अच्छी विधि फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और पानी के योग से है। डेवी (Davy) ने १८१२ में इसे इस विधि से तैयार किया था।

$$PCl_3 + 3HOH = P \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + 3HCl$$

इस प्रतिक्रिया में काफी गरमी पैदा होती है। यह प्रयत्न करना चाहिये कि तापक्रम बहुत न बढ़े। मिश्रण को फिर उड़ा कर सुखाना चाहिये जब तक कि तापक्रम १८०° तक न पहुँचे। अब ठंडा करने पर इसके मणिभ मिलेंगे।

फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और ऑक्ज़ैलिक ऐसिड के योग से भी फॉसफोरस ऐसिड बनता है। प्रतिक्रिया में बहुत सा फेन उठता है—

$$PCl_3 + 3C_2H_2O_4 = H_3PO_3 + 3HCl + 3CO_2 + 3CO$$

फॉसफोरस ऐसिड के सफेद मणिभों का द्रवणांक ७१.७° के लगभग है। यह पानी में बहुत विलेय है। गरम करने पर यह विभक्त होकर फॉसफीन और ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड देता है—

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

यह फॉसफीन वायु के संपर्क से जल उठता है।

फॉसफोरस ऐसिड भी प्रबल अपचायक है। स्वर्ण लवणों में से सोना मुक्त कर देता है—

$$2AuCl_3 + 3H_3PO_3 + 3H_2O = 3H_3PO_4 + 6HCl + 2Au$$

मरक्यूरिक क्लोराइड को अपचित करके मरक्यूरस क्लोराइड देता है—

$$2HgCl_2 + H_2O + H_3PO_3 = H_3PO_4 + 2HCl + Hg_2Cl_2$$

रजत नाइट्रेट के साथ पहले तो रजत फॉसफाइट, Ag_3PO_3, का सफेद अवक्षेप आता है, पर यह बाद को चाँदी में अपचित होने के कारण काला पड़ जाता है।

नाइट्रिक ऐसिड के योग से फॉसफोरस ऐसिड फॉसफोरिक ऐसिड बन जाता है—

$$2HNO_3 + H_3PO_3 = H_2O + 2NO_2 + H_3PO_4$$

सलफ्यूरस और फॉसफोरस ऐसिड मिल कर गन्धक का अवक्षेप देते हैं—

$$H_2SO_3 + 2H_3PO_3 = 2H_3PO_4 + H_2O + S$$

आयोडीन से भी फॉसफोरस ऐसिड का उपचयन होता है—

$$I_2 + H_2O + H_3PO_3 = H_3PO_4 + 2HI$$

इसी प्रकार का उपचयन पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा होता है।

इन सब अपचयन प्रतिक्रियाओं का आधार-समीकरण यह है—

$$H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2H$$

अथवा

$$H_3PO_3 + O = H_3PO_4$$

ऐसिड की रचना—यद्यपि फॉसफोरस ऐसिड का सूत्र H_3PO_3 है, वुर्ट्ज (Wurtz) ने पहले पहल यह देखा कि यह द्विभास्मिक है। अर्थात् लवण बनाने में इसके दो हाइड्रोजन ही धातु से स्थापित होते हैं। फॉसफोरस त्रिक्लोराइड से बनने के कारण इसका सूत्र निम्न प्रतीत होना स्वाभाविक था, पर द्विभास्मिक होने के कारण निम्न सूत्र उचित प्रतीत होता है—

$$P\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \rightarrow P\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \rightleftharpoons O=P\begin{matrix} OH \\ OH \\ H \end{matrix} \rightarrow O=P\begin{matrix} ONa \\ ONa \\ H \end{matrix}$$

पहले सूत्र में फॉसफोरस की संयोज्यता ३ है, और दूसरे में ५।

यह उल्लेखनीय बात है कि दो समरूप एथिल फॉसफोरस ऐसिड पाये जाते हैं जो निम्न आधार पर संभव हैं—

$$\underset{(१)}{O=P\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \\ H \end{matrix}} \leftarrow O=P\begin{matrix} OH \\ OH \\ H \end{matrix} \rightarrow \underset{(२)}{O=P\begin{matrix} OH \\ OH \\ C_2H_5 \end{matrix}}$$

[illegible] (१) और (२) समरूप होने पर भी भिन्न भिन्न होने चाहिये।

यह बात बिलकुल निश्चित नहीं है कि फॉसफोरस ऐसिड द्विभास्मिक ही है। सामान्य एथिल फॉसफाइट, $P(OC_2H_5)_3$ पदार्थ भी पाया जाता है। बहुत संभव है कि फॉसफोरस ऐसिड का तीसरा विघटन स्थिरांक बहुत ही कम हो, और इसीलिये कास्टिक सोडा के योग से केवल द्विसोडियम फॉस-फाइट तक ही बन कर लवण रह जाता हो—

$$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + H^+ + HPO_3^{--}$$
$$\rightleftharpoons 3H^+ + PO_3^{---}$$

इसके प्रबल अवकारक गुण तो उस हाइड्रोजन के कारण हैं जो फॉस-फोरस से संबद्ध है।

फॉसफोरस ऐसिड का साधारण फॉसफाइट आयन HPO_3^{--} है, जिसमें संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या का योग १+५+१८+२ = २६ है। अन्तिम २ ऋणाणु आयनीकरण होने पर दो हाइड्रोजनों से मिले हैं। हाइड्रोजन के द्विक् और P और ३O परमाणुओं के अष्टक पूरे होने के लिये कुल २+८+२४=३४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (३४−२६) = ४। अतः निम्न सूत्र ठीक नहीं है क्योंकि इसमें ५ बन्धन हैं—

$$O=P\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown H\end{matrix}\qquad \bar{O}\leftarrow \overset{+}{P}\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH,\\ \diagdown H\end{matrix}\left[\bar{O}\leftarrow \overset{+}{P}\begin{matrix}\diagup O\\ -O\\ \diagdown H\end{matrix}\right]^{--}$$

(अशुद्ध) ऐसिड (शुद्ध) आयन

स्पष्टतः फॉसफोरस ऐसिड में एक अर्धध्रुवीय द्विगुण बन्ध है। जैसा कि शुद्ध सूत्र में चित्रित किया गया है। ऋणाणु पद्धति पर इसे निम्न प्रकार चित्रित करेंगे—

$$\begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ & \mid\circ\circ & \\ :\ddot{O}\times & \circ P\circ & \times H\\ & \circ\times & \\ & :\ddot{O}: & \end{matrix}\qquad\qquad \begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ & \circ\circ & \\ H\times\ \ddot{O} & \circ P\circ & \times\ H\\ & \circ & \\ & :\ddot{O}: & \\ & \times & \\ & H & \end{matrix}$$

HPO_3^{--} H_3PO_3

हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड, H_2PO_3—यदि नम वायु में फॉसफोरस का उपचयन होने दिया जाय, तो हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड बनता है। यह फॉसफोरस ऐसिड से भिन्न है। इसे पहले "पैलेटिये (Pelletier) का फॉसफोरस ऐसिड" कहते थे। डूलोन (Dulong) ने इसका नाम फॉसफेटिक ऐसिड रक्खा था। सन् १८७७ में सलजर (Salger) ने देखा कि यदि इस ऐसिड को अंशतः कास्टिक सोडा से शिथिल किया जाय तो कम विलेय फॉसफेट, $NaHPO_3 . 3H_2O$, के मणिभ प्राप्त होंगे। लेड नाइट्रेट इस लवण के विलयन के साथ लेड हाइपोफॉसफेट, $Pb\ PO_3$, देता है। इस लेड लवण में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय तो लेड सलफाइड का अवक्षेप पृथक् हो जाता है और हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड मुक्त हो जाता है।

$$PbPO_3+H_2S=H_2\ PO_3+PbS$$

शून्य डेसिकेटर में सलफ्यूरिक ऐसिड पर सुखाने पर यह ऐसिड रवे, $H_2PO_3 . H_2\ O$, देता है। इन मणिभों का द्रवणांक ७०° है। अम्लों की उपस्थिति में इस ऐसिड का उदविच्छेदन हो जाता है और फॉसफोरस ऐसिड एवं फॉसफोरिक ऐसिड दोनों बनते हैं—

$$2H_2PO_3 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

हाइपोफॉस्फोरिक ऐसिड पौटैसियम परमैंगनेट द्वारा शीघ्र उपचित हो जाता है।

फॉसफोरस की संयोज्यता ५ मान कर पहले इसे द्विगुण सूत्र द्वारा चित्रित करते थे।

```
         OH
        /
O = P <
  |     \
  |      OH
  |      OH
  |     /
O = P <
        \
         OH
```

इसके एस्टर का वाष्पघनत्व निकालने पर एस्टर का अणु $(C_2H_5)_4$-P_2O_6 ही ठहरता है। अतः ऐसिड भी $H_4P_2O_6$ हुआ। (पहले गलती से एस्टर के वाष्पघनत्व के आधार पर सूत्र $(C_2H_5)_2PO_3$ माना गया था।)

$$H_4P_2O_6 \rightleftharpoons 4H^+ + (P_2O_6)^{----}$$

$P_2O_6^{----}$ आयन में ऋणाणुओं की संख्या का योग १०+३६+४ =५० है। ८ परमाणुओं के अष्टक पूरा करने के लिये ६४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या ½ (६४−५०) = ७ हुई। अतः ऐसिड और आयन को निम्न प्रकार चित्रित करना पड़ेगा—

फॉसफोरिक ऐसिड—जिस प्रकार फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और जल के योग से फॉसफोरस ऐसिड मिलता है, उसी प्रकार फॉसफोरस पंचक्लोराइड और जल के योग से जो ऐसिड मिलेगा उसका निम्न रूप होना चाहिये—

$$PCl_5 + 5H_2O = P(OH)_5 + 5HCl$$

$$H_5PO_5$$

पर H_5PO_5 कोई ऐसिड प्राप्त नहीं है। इसमें से कुछ पानी के अणु निकल जाने पर कई फॉसफोरिक ऐसिड बनते हैं।

(१) $H_5PO_5 - H_2O = H_3PO_4$, ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड

$$O{=}P(OH)_3$$

(२) $H_5PO_5 - 2H_2O = HPO_3$, मेटाफॉसफोरिक ऐसिड।

$$O{=}P(OH){=}O$$

(३) $2H_5PO_5 - 3H_2O = H_4P_2O_7$, पायरोफॉसफोरिक ऐसिड।

$$O{=}P(OH)_2-O-P(OH)_2{=}O$$

ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड, H_3PO_4—सन् १७४३ में मारग्रेफ (Marggraf) ने इसे माइक्रोकॉस्मिक लवण से और फॉसफोरस को जला कर अथवा फॉसफोरस और नाइट्रिक ऐसिड के योग से तैयार किया था। आजकल यह व्यापारिक मात्रा में १०० भाग हड्डी की राख को ९६ भाग सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और १०० भाग पानी के मिश्रण से प्रतिकृत करके बनाया जाता है—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4$$

कैलसियम सलफेट छान कर अलग कर देते हैं। विलयन को गरम कर १·७ घनत्व का कर लेते हैं जिसमें ८५ प्रतिशत फॉसफोरिक ऐसिड होता है। यह पदार्थ अशुद्ध होता है, क्यों इसमें थोड़ा सा कैलसियम द्विहाइड्रोजन फॉसफेट भी मिला होता है। इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा अवक्षिप्त करके दूर किया जा सकता है।

फॉसफोरस और नाइट्रिक ऐसिड के योग से शुद्ध फॉसफोरिक ऐसिड मिलता है। १० ग्राम लाल फासफोरस में ३०० c.c. नाइट्रिक ऐसिड (१·२ घनत्व) मिलाओ, और एक रवा आयोडीन* का छोड़ दो।

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड नीरंग चाशनीदार द्रव है। शून्य डेसिकेटर में सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर (डेसिकेटर को बर्फ-नमक के मिश्रण में रख कर) सुखाने पर इसके मणिभ मिलते हैं जिनका द्रवणांक ३८·६° के निकट है। ये मणिभ जलग्राही हैं, और पानी में विलेय और मिश्र्य हैं। इसके जलीय विलयन का उपयोग 'लेमोनेड' बनाने में किया गया है।

२५०° तक ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड को गरम करने पर पायरोफॉसफोरिक ऐसिड मिलता है—

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

पर और अधिक गरम करने पर मेटाफॉसफोरिक ऐसिड मिलता है।

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$$

ऑर्थो फॉसफोरिक ऐसिड निश्चयपूर्वक त्रिभास्मिक है। इसका आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

---

* आयोडीन सम्भवतः पहले फॉसफोरस के साथ त्रिआयोडाइड देता है। यह फिर फॉसफोरस ऐसिड देता है जिसका उपचयन नाइट्रिक ऐसिड से हो जाता है—

$$P + 3I = PI_3$$
$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$
$$3HI + 3HNO_3 = 3H_2O + 3NO_2 + 3I$$
$$H_3PO_3 + 2HNO_3 = H_3PO_4 + H_2O + 2NO_2$$
$$\overline{P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O}$$

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--}$$
$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---}$$

फॉसफोरिक ऐसिड के विलयन का यदि कास्टिक सोडा से अनुमापन करें और मेथिल ऑरेंज़ सूचक (indicator) का प्रयोग करें तो $H_2PO_4^-$ बन जाने पर ही रंग परिवर्त्तन प्रतीत होगा क्योंकि $H_2PO_4^-$ ऐसीटिक ऐसिड के समान ही निर्बल अम्ल है।

$H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^-$ (मेथिल ऑरेंज से)
लाल रंग → पीला रंग

अर्थात् NaH_2PO_4 बनने पर ही मेथिल ऑरेंज की उपयोगिता पूरी हो जाती है।

अगर अनुमापन में फीनोलथैलीन सूचक लें तो लाल रंग तब मिलेगा जब फॉसफोरिक ऐसिड सब HPO_4^{--} बन जायगा—

$H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{--}$
नीरंग → नीरंग → लाल रंग

अर्थात् फीनोलथैलीन से लाल रंग तब मिलना आरम्भ होगा जब H_3PO_4 से Na_2HPO_4 पूरा पूरा बन जायगा। कोई ऐसा सूचक नहीं है जो $HPO_4^{--} \rightarrow PO_4^{---}$ परिवर्त्तन का पूर्ण निर्देश करे।

NaH_2PO_4 फीनोलथैलीन से नीरंग
Na_2HPO_4 फीनोलथैलीन से हलका गुलाबी रंग
Na_3PO_4 फीनोलथैलीन से गहरा लाल रंग

इस प्रकार ऑर्थो फॉसफोरिक ऐसिड के तीन लवण बनते हैं—(१) सोडियम द्विहाइड्रोजन फॉसफेट (सोडियम ऐसिड फॉसफेट), $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$; (२) द्विसोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; त्रिसोडियम फॉसफेट, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$.

इनके बनाने की सरल विधि यह है कि फॉसफोरिक ऐसिड के विलयन का कास्टिक सोडा से फीनोलथैलीन डाल कर अनुमापन करो। जितनी मात्रा साम्य के लिये आवे, उसकी आधी डाल कर लवण बनाने पर NaH_2PO_4 मिलेगा; उतनी ही मात्रा डालने पर Na_2HPO_4 लवण बनेगा और उसकी $\frac{3}{2}$ डालने पर Na_3PO_4 लवण बनेगा।

फॉसफोरिक ऐसिड के विलयन के तीन बराबर भाग कर लिये जायं, और एक भाग में इतना कास्टिक सोडा मिलाया जाय कि $Na_3 PO_4$ बने, दूसरे भाग में इतना अमोनिया मिलाया जाय कि $(NH_4)_3 PO_4$ बने, और तीसरे में कुछ न मिलाया जाय। अब तीनों भागों को एक में मिला कर विलयन का मणिभीकरण किया जाय तो $Na . NH_4 . HPO_4 . 4H_2 O$ के मणिभ मिलेंगे। इसका नाम माइक्रोकॉस्मिक लवण (micro osmic salt) है। ६ ग्राम अमोनियम क्लोराइड और ३६ ग्राम मामूली सोडियम फॉसफेट, $Na_2 HPO_4 . 12H_2O$, को थोड़ा गरम पानी में घोलो। सोडियम क्लोराइड का जो अवक्षेप आवे उसे छान लो। विलयन को सुखाने पर भी माइक्रोकॉस्मिक लवण के मणिभ मिलेंगे।

$$Na_2 HPO_4 + NH_4 Cl = NaCl + Na . NH_4 . HPO_4$$

मेटाफॉसफोरिक ऐसिड, HPO_3—ऑर्थो- या पायरोफॉसफोरिक ऐसिड को रक्त ताप तक गरम करने पर मेटाफॉसफोरिक ऐसिड बनता है—

$$H_3 PO_4 = HPO_3 + H_2 O$$

$$H_4 P_2 O_7 = 2HPO_3 + H_2 O$$

इतना गरम करने पर यह कांच सा प्राप्त होता है। और अधिक गरम किया जाय तो कुछ P_2O_5 भी बन जाता है। इस प्रकार उपलब्ध कांच को पानी में छोड़ा जाय तो यह चटख जाता है। इस कांच को पानी में घोला जाय तो जो विलयन मिलता है, वह वस्तुतः $(HPO_3)_x$ का होता है जैसा कि हिमांक अवनमन के फलों से प्रतीत होता है। संभवतः यह श्लेष (कोलायडीय) है। $(HPO_3)_x$ में x का मान १,२,३,४,५ और ६ तक है। हौल्ट (Holt) और मायर्स (Myers) ने हिमांक अवनमन के अन्तर से चार मेटाफॉसफोरिक ऐसिडों को पहचाना है—(१) $Pb(PO_3)_2$ और H_2S के योग से बनने वाला HPO_3; (२) H_3PO_4 को चटखा करके बनने वाला ऐसिड; (३) संख्या-दो वाले ऐसिड को २४ घंटे तक रक्त तप्त करके बनाया जाने वाला जल-अग्राही ऐसिड $(HPO_3)_3$; (४) H_3PO_4 को थोड़ी देर तक गरम करने पर बनने वाला जलग्राही ऐसिड HPO_3).

पायरोफॉसफोरिक ऐसिड, $H_4P_2O_7$—ऑर्थोफॉसफोरस ऐसिड को यदि २१३° तक गरम किया जाय तो मुख्यतः पायरो ऐसिड बनता है और कुछ मेटा भी।

$$2H_3 PO_4 = H_4 P_2 O_7 + H_2 O$$

यदि साधारण सोडियम फॉसफेट, Na_2HPO_4, को लाल आँच पर गरम किया जाय तो **सोडियम पायरोफॉसफेट**, $Na_4P_2O_7$, बनता है।

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

सिलवर नाइट्रेट के विलयन से दोनों की पहिचान की जा सकती है। ऑर्थो फॉसफेट का विलयन तो इससे पीला अवक्षेप Ag_3PO_4 का देगा, पर सोडियम पायरोफॉसफेट का विलयन सिलवर नाइट्रेट से सफेद अवक्षेप $Ag_4P_2O_7$ का देता है।

सोडियम पायरोफॉसफेट के विलयन में लेड नाइट्रेट डालने पर लेड पायरोफॉसफेट का सफेद अवक्षेप आता है। इस अवक्षेप को पानी में छितराया जाय और फिर हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय तो लेड सलफाइड अवक्षिप्त हो जायगा, और विलयन में पायरोफॉसफोरिक ऐसिड मिलेगा—

$$Na_4P_2O_7 + 2Pb(NO_3)_2 = Pb_2P_2O_7 + 4NaNO_3$$
$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S = H_4P_2O_7 + 2PbS$$

विलयन को छान कर शून्य में उड़ाने पर और –१०° तक ठंढा करने पर शुद्ध **पायरोफॉसफोरिक ऐसिड** के मणिभ मिलेंगे जिनका द्रवणांक ६१° है।

मेगनीशियम या मैंगनीज़ के लवणों को माइक्रोकॉस्मिक लवण से अवक्षिप्त करने पर $MgHPO_4$ और $MnHPO_4$ प्राप्त होते हैं। इन्हें मूषा में रक्त तप्त करने पर मेगनीशियम पायरोफॉसफेट, $Mg_2P_2O_7$ और मैंगनीज़ पायरोफॉसफेट, $Mn_2P_2O_7$, बनते हैं—

$$2MgHPO_4 = Mg_2P_2O_7 + H_2O$$
$$2MnHPO_4 = Mn_2P_2O_7 + H_2O$$

मेगनीशियम और मैंगनीज़ के लवणों का परिमापन इसी प्रकार करते हैं।

फॉसफोरिक ऐसिडों की रचना—ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड, H_3PO_4, त्रिभास्मिक है, और इसका त्रिसोडियम लवण निम्न प्रकार आयनीकृत होता है—

$$Na_3PO_4 \rightleftharpoons 3Na^+ + PO_4^{---}$$

फॉसफेट आयन में संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या ५ + ४ × ६ + ३ = ३२ है। इनमें अन्तिम ३ ऋणाणु आयनीकरण में सोडियम के ३ परमाणुओं से प्राप्त हुए हैं। PO_4^{---} में कुल परमाणुओं की संख्या ५ है। अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{१}{२}(५ \times ८ - ३२) = ४$ हुई।

$$\left[\bar{O} \leftarrow \overset{+}{P} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ - O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}\right]^{---} \qquad \left[O = P \begin{smallmatrix} \diagup O \\ - O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}\right]^{---}$$

शुद्ध अशुद्ध

PO_4^{---} आयन

इस प्रकार स्पष्टतः फॉस्फेट आयन में एक अर्ध-ध्रुवीय द्विगुण बन्धन है। फॉस्फोरिक ऐसिड का सूत्र निम्न प्रकार हुआ।

$$\bar{O} \leftarrow \overset{+}{P} \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \qquad \begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ H:\ddot{O}: & \ddot{P} & :\ddot{O}:H \\ & :\ddot{O}: & \\ & H & \end{matrix}$$

ऑर्थोफॉस्फोरिक ऐसिड

मेटाफॉस्फोरिक ऐसिड, HPO_3, का लवण निम्न प्रकार आयन देता है—

$$NaPO_3 \rightleftharpoons Na^+ + PO_3^-$$

PO_3^- आयन में संयोजक इलेक्ट्रॉनों की संख्या ५ + ६ × ३ + १ = २४ है। परमाणुओं की संख्या ४ है। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (३२-२४) = ४।

अतः इसकी रचना निम्न प्रकार है

$$\left[\begin{matrix} \bar{O} \leftarrow \overset{+}{P} = O \\ | \\ O \end{matrix}\right]^- \qquad \left[\begin{matrix} O = P = O \\ | \\ O \end{matrix}\right]^-$$

शुद्ध अशुद्ध

PO_3^- आयन

इस आधार पर मेटाफॉस्फोरिक ऐसिड की रचना यह हुई—

$$\begin{matrix} \bar{O} \leftarrow \overset{+}{P} = O \\ O \\ H \end{matrix} \quad \text{या} \quad \begin{matrix} :\ddot{O}: P :: \ddot{O}: \\ :O: \\ H \end{matrix}$$

मेटाफॉस्फोरिक ऐसिड

पायरोफॉसफोरिक ऐसिड, $H_4P_2O_7$—इसके लवण दो ही श्रेणियों के हैं, $Na_4P_2O_7$ और $Na_2H_2P_2O_7$; बीच के और लवण जैसे $Na_3HP_2O_7$ या $NaH_3P_2O_7$ नहीं पाये जाते। $Na_4P_2O_7$ का आयनीकरण निम्न प्रकार है—

$$Na_4P_2O_7 \rightleftharpoons 4Na^+ + P_2O_7^{----}$$

पायरोफॉसफेट आयन में संयोज्य ऋणाणुओं की संख्या (२×५+७×६+४)=५६ है, और कुल परमाणुओं की संख्या ६ हैं। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (९×८–५६)=८ इस प्रकार पायरोफॉसफेट आयन निम्न हुई—

$$\left[\begin{array}{c} \quad O \qquad O \\ \bar{O} \leftarrow \overset{+}{P} - O - P^+ \rightarrow \bar{O} \\ \quad O \qquad O \end{array}\right]^{----} \qquad \left[\begin{array}{c} \quad O \qquad O \\ O = P - O - P = O \\ \quad O \qquad O \end{array}\right]^{----}$$

शुद्ध   अशुद्ध

इस आधार पर पायरोफॉसफोरिक ऐसिड की रचना निम्न प्रकार हुई—

या

$$\begin{array}{c} H \quad H \\ :\ddot{O}: \; :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{P}:\ddot{O}:\ddot{P}:\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: \; :\ddot{O}: \\ \ddot{H} \quad \ddot{H} \end{array}$$

फॉसफेटों की पहिचान—ऑर्थोफॉसफेट की पहिचान अमोनियम मॉलिबडेट से की जाती है। फ़ॉसफेट के विलयन में नाइट्रिक ऐसिड डाल कर अमोनियम मॉलिबडेट डालते हैं, और गरम करते हैं। सरसों के फूल सा वसन्ती रंग का अवक्षेप आता है। यदि मेटाफॉसफेट या पायरोफॉसफेट के विलयनों को भी हलके अम्लों के साथ उबाल लिया जाय तो ये भी अमोनियम मॉलिबडेट के साथ ऐसा ही अवक्षेप देते हैं। यह वसन्ती अवक्षेप अमोनियम मॉलिबडेट $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$ का है। यह ध्यान रहे कि ऐसे ही रंग का अवक्षेप आर्सेनेट से भी आता है।

रजत नाइट्रेट द्वारा अवक्षेप देख कर भी पता लगाया जा सकता है कि फॉसफेट ऑर्थो है, मेटा या पायरो। इन तीनों में से केवल ऑर्थो ऐसिड तो रजत नाइट्रेट से पीला अवक्षेप देता है, मेटा और पायरो सफेद अवक्षेप देते हैं। इन तीनों में से मेटाफॉसफेट ऐसा है जो ऐल्ब्युमिन का स्कंधन (coagulation) करता है, शेष दोनों नहीं।

फॉसफोरस के हैलाइड—फॉसफोरस के दो फ्लोराइड, PF_3, और PF_5; दो क्लोराइड, PCl_3 और PCl_5; दो ब्रोमाइड PBr_3 और PBr_5; और संभवतः एक ही आयोडाइड, PI_3 (क्योंकि PI_5 का अस्तित्व संदिग्ध है) पाये जाते हैं। P_2I_4 भी पाया गया है।

इनके अतिरिक्त फॉसफोरस ऑक्सि-फ्लोराइड, POF_3; फॉसफोरस ऑक्सि-क्लोराइड, $POCl_3$ और फॉसफोरस ऑक्सि-ब्रोमाइड, $POBr_3$, भी ज्ञात हैं।

फॉसफोरस के कुछ मिश्रित हैलाइड जैसे PBr_2F_3, PCl_3Br_2, PCl_3.-Br_2Br_2; आदि भी पाये जाते हैं।

फॉसफोरस त्रिफ्लोराइड, PF_3—यह लेड फ्लोराइड और कॉपर फॉसफाइड दोनों को साथ साथ गरम करने पर फॉसफोरस त्रिफ्लोराइड बनता है—

$$3PbF_2 + Cu_3P_2 = 3Pb + 3Cu + 2PF_3$$

आर्सेनिक त्रिफ्लोराइड और फॉसफोरस त्रिक्लोराइड के योग से भी यह बनता है—

$$PCl_3 + AsF_3 = AsCl_3 + PF_3$$

फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड को यशद फ्लोराइड से प्रतिकृत करके भी इसे बनाते हैं—

$$3ZnF_2 + 2PBr_3 = 2PF_3 + 3ZnBr_2$$

फॉसफोरस त्रिफ्लोराइड नीरंग गैस है। काँच पर इसका प्रभाव नहीं पड़ता। पानी के साथ उदविच्छेदित होकर यह हाइड्रोफ्लोफॉसफोरिक एसिड देता है।

$$2PF_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 2HF + HPF_4$$

फॉसफोरस पंचफ्लोराइड, PF_5—फॉसफोरस जब फ्लोरीन में जलता है, तो फॉसफोरस पंचफ्लोराइड बनता है। आर्सेनिक त्रिफ्लोराइड और फॉसफोरस पंचक्लोराइड के योग से भी यह मिलता है—

$$5AsF_3 + 3PCl_5 = 3PF_5 + 5AsCl_3 .$$

फाँसफोरस फ्लोरब्रोमाइड को १५° तक गरम करने पर भी यह बनता है—

$$5PF_3 . Br_2 = 3PF_5 + 2PBr_5 .$$

वाष्प-घनत्व के आधार पर इसका सूत्र PF_5 ही है। यह काफी स्थायी पदार्थ है, पर पानी के योग से विभाजित हो जाता है। काँच पर इसका असर नहीं होता। हवा के योग से यह POF_3 का धुआँ देता है। अमोनिया गैस के योग से ठोस योगजात यौगिक $2PF_5 . 5NH_3$ देता है।

फाँसफोर-फ्लोरब्रोमाइड, $PF_3 . Br_2$—ब्रोमीन और फाँसफोरस त्रि-फ्लोराइड के मिश्रण को −२०° तक ठंढा करने पर यह बनता है। गरम करने पर यह फाँसफोरस पञ्चफ्लोराइड और पञ्चब्रोमाइड में विभाजित हो जाता है।

फाँसफोरिल फ्लोराइड, POF_3 —यह हवा और फाँसफोरस पञ्च-फ्लोराइड के योग से, अथवा फाँसफोरस पञ्चफ्लोराइड और पानी के योग से बनता है—

$$PF_5 + H_2O = POF_3 + 2HF.$$

थायोफॉसफोरिल फ्लोराइड, PSF_3 —फॉसफोरस सलफाइड, P_2S_5, और लेड फ्लोराइड के योग से यह गैसें बनती है—

$$P_2S_5 + 3PbF_2 = 2PSF_3 + 3PbS.$$

यह जिस रूप से हवा से संयुक्त होती है, यह इसकी विशेषता है। हवा में इसकी जो स्वतः ज्वाला उठती है, उसमें दीप्ति तो काफी होती है, पर यह इतनी ठंढी होती है, कि इसमें हाथ रखने पर नहीं जलता।

फॉसफोरस त्रिक्लोराइड, PCl_3 —गेलूसाक (Gay-Lussac) और थेनार्ड (Thenard) ने १८०८ में पहली बार इसे फॉसफोरस और क्लोरीन के योग से तैयार किया। फॉसफोरस क्लोरीन में स्वतः जल उठता है, और प्रतिक्रिया में अधिकतर तो त्रिक्लोराइड और थोड़ा सा पञ्चक्लोराइड भी बनता है।

भभके में लाल या श्वेत फॉसफोरस पर शुष्क क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर त्रिक्लोराइड की जो वाष्पें उठती हैं, इन्हें शुष्क ठंढे ग्राहक पात्र में ठंढा कर लेते हैं। श्वेत फाँसफोरस के ऊपर रख छोड़ने के बाद फिर से स्रवण करके इसका शोधन करते हैं।

फॉसफोरस त्रिक्लोराइड भारी नीरंग धूमवान द्रव है। इसका वर्त्तनांक ऊँचा है (१.६१)। इसका क्वथनांक ७८° और हिमांक—११५° है। यह वस्तुतः अधातु का एक आदर्श क्लोराइड है। यह पानी से और सभी यौगिकों से जिनमें HO समूह हो प्रतिक्रिया करता है। OH समूह के स्थान में Cl की स्थापना हो जाती है—

$$P\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + 3HOH = P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3HCl$$

$$PCl_3 + 3C_2H_5OH = P(OH)_3 + 3C_2H_5Cl$$

यह क्लोरीन के योग से फॉसफोरस पंचक्लोराइड देता है।

फॉसफोरस पंचक्लोराइड, PCl_5—फॉसफोरस त्रिक्लोराइड के ऊपर तब तक क्लोरीन प्रवाहित करने पर, जब तक कि पदार्थ हरे से मणिभों का न हो जाय, फॉसफोरस पंचक्लोराइड बनता है। वुल्फ बोतल में बीच के छेद में थिसेल फनेल लगा कर उससे फॉसफोरस त्रिक्लोराइड डालते हैं, और एक छेद में मुड़ी नली लगा कर उसमें से क्लोरीन प्रवाहित करते हैं।

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

इसे डेवी (Davy) ने १८१० में पहली बार तैयार किया। यह हरित्-श्वेत रंग का ठोस पदार्थ है। साधारण दाब पर १००° पर बिना गले ही इसका ऊर्ध्वपात होता है। पर दाब के भीतर गरम करने पर १४८° पर यह पिघलता है। इसकी वाष्पों में निम्न साम्य रहता है—

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

अतः इसका वाष्पघनत्व बहुधा ५२ के लगभग होता है, मानों इसका सूत्र PCl_5 का आधा हो, पर निम्न तापक्रमों पर इसका वाष्पघनत्व १०५ के लगभग ही होता है जो PCl_5 अणु का होना चाहिये।

पानी के योग पर यह सी-सी सी-सो की सी ध्वनि देता है; प्रतिक्रिया में पहले तो ऑक्सिक्लोराइड, $POCl_3$, बनता है, और बाद को ऑर्थोफॉसफोरिक ऐसिड—

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$$

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

कार्बनिक रसायन में इसका उपयोग ऐसिड क्लोराइड बनाने में विशेष है। ऐसिड के OH समूह के स्थान पर क्लोरीन स्थापित हो जाता है—

$$CH_3COOH + PCl_5 = CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

निर्जल सलफ्यूरिक और नाइट्रिक ऐसिडों के साथ भी इसी प्रकार की प्रतिक्रिया होती है—

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2PCl_5 = SO_2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl.$$

$$NO_2OH + PCl_5 = NO_2Cl + POCl_3 + HCl$$

ऐसीटोन में तो OH नहीं है, पर यह ऑक्सीजन को दो क्लोरीन परमाणुओं द्वारा स्थापित करता है—

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\rangle CO + PCl_5 = \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\rangle C{:}Cl_2 + POCl_3$$

द्वि क्लोरोप्रोपेन

शुष्क अमोनिया के साथ इसकी प्रतिक्रिया होती है, जिसमें **क्लोरो-फॉसफेमाइड** और अमोनियम क्लोराइड बनते हैं—

$$4NH_3 + PCl_5 = PCl_3(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

क्लोरोफॉसफेमाइड पानी के योग से **फॉसफेमाइड** देता है जो अविलेय श्वेत चूर्ण है—

$$PCl_3(NH_2)_2 + H_2O = PO(NH)NH_2 + 3HCl.$$

अमोनियम क्लोराइड और फॉसफोरस पंचक्लोराइड के योग से कई फॉसफोनाइट्रिल क्लोराइड बनते हैं, जैसे $(PNCl_2)_3$, $(PNCl_2)_4$, इत्यादि।

फॉसफोरस द्विक्लोराइड, P_2Cl_4—फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और हाइड्रोजन के मिश्रण में मूक विसर्ग की प्रतिक्रिया से संभवतः यह बनता है।

फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड, $POCl_3$—(१) यह फॉसफोरस पंचक्लोराइड और जल की न्यून मात्रा के योग से बनता है—

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2H_2O$$

(२) यह पोटैसियम क्लोरेट और फॉसफोरस त्रिक्लोराइड के योग से विशेष आसानी से बनता है। दोनों के मिश्रण का स्रवण करना चाहिये—

$$KClO_3 + 3PCl_3 = 3POCl_3 + KCl.$$

(३) फॉसफ़ोरस पंचक्लोराइड और फॉसफोरस पंचौक्साइड के योग से भी फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड बनता है—

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3 .$$

(४) ऑक्ज़ेलिक एसिड और फॉसफोरस पंचक्लोराइड के योग से भी बनता है—

$$PCl_5 + H_2C_2O_4 = POCl_3 + CO_2 + CO + 2HCl$$

यह धूमवान नीरंग द्रव है, जिसका क्वथनांक १०७.२° और द्रवणांक १.३८° है ।

फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड, PBr_3—श्वेत फॉसफोरस को बैंज़ीन द्रव के भीतर ब्रोमीन द्वारा प्रतिकृत करने पर फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड बनता है । मिश्रण में से ८०° पर बैंज़ीन और १७४° पर त्रिब्रोमाइड का स्रवण अलग अलग किया जा सकता है ।

लाल फॉसफोरस को ठंढे मिश्रण में रख कर, उसमें यदि ब्रोमीन छोड़ा जाय तो रोशनी निकलती है, और त्रिब्रोमाइड बनता है जिसका स्रवण किया जा सकता है ।

फॉसफोरस त्रिक्लोराइड और ब्रोमीन के योग से भी फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड कुछ बनता है—

$$2PCl_3 + 5Br_3 = 2PBr_3 + 3Cl_2$$

फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड त्रिक्लोराइड के समान पदार्थ है । इसकी प्रतिक्रियायें भी उसी की प्रतिक्रियाओं से मिलती जुलती हैं जैसे—

$$3C_2H_5OH + PBr_3 = 3C_2H_5Br + H_3PO_3$$

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3$$

फॉसफोरस पंचब्रोमाइड, PBr_5—फॉसफोरस त्रिब्रोमाइड और ब्रोमीन के योग से यह बनता है—

$$PBr_3 + Br_2 = PBr_5$$

यह फॉसफोरस त्रिक्लोराइड पर ब्रोमीन और आयोडीन के मिश्रण के योग से भी बनता है ।

ठोस पंचब्रोमाइड दो प्रकार का होता है—(१) पीला, जो वाष्पों को वेग से ठंढा करने पर मिलता है, (२) लाल जो वाष्पों को धीरे धीरे ठंढा करने पर मिलता है । इसकी वाष्प में निम्न साम्य रहता है—

$$PBr_5 \rightleftharpoons PBr_3 + Br_2$$

प्रतिक्रियाओं में यह फॉसफोरस पंचक्लोराइड के समान है—

$$PBr_5 + H_2O = POBr_3 + 2HBr$$
$$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$$
$$CH_3COOH + PBr_5 = CH_3COBr + POBr_3 + HBr$$

फॉसफोरस ऑक्सिब्रोमाइड, $POBr_3$ —यह फॉसफोरस पंचब्रोमाइड और जल की न्यून मात्रा के योग से अथवा फॉसफोरस पंचौक्साइड और पंचब्रोमाइड को मिलाने पर बनता है—

$$3PBr_5 + P_2O_5 = 5POBr_3$$

यह ठोस पदार्थ है। इसका क्वथनांक १६०° है।

फॉसफोरस त्रिऑयोडाइड, PI_3 —आयोडीन और पीले फॉसफोरस के तुल्य भारों को कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर मिलाने से यह बनता है। इसके लाल मणिभ होते हैं। प्रतिक्रिया में थोड़ा सा **फॉसफोरस द्वि-आयोडाइड,** P_2I_4, भी बनता है।

फॉसफोरस सलफाइड—यदि सफेद फॉसफोरस और गन्धक को साथ साथ गलाया जाय तो उग्र विस्फोट होगा, और फॉसफोरस सलफाइड बनेंगे। लाल फॉसफोरस को निष्क्रिय गैस के वातावरण में गन्धक के साथ सावधानी से गरम करने पर भी सलफाइड बनते हैं। कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर इनका मणिभीकरण किया जा सकता है। गन्धक और फॉसफोरस के अनुपात के अनुसार P_2S_5, P_4S_7 और P_4S_3 यौगिक बनते हैं।

फॉसफोरस पंचसलफाइड धूसर-पीत रंग का मणिभीय पदार्थ है, जिसका द्रवणांक २६०° और क्वथनांक ५१४° है, इसका वाष्प-घनत्व P_2S_5 अणु के अनुकूल है। जल के योग से इसका विच्छेदन हो जाता है—

$$P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S$$

इसका उपयोग—OH समूह को —SH समूह में परिणत करने में होता है, जैसे C_2H_5OH से मरकैप्टान, C_2H_5SH।

चतुः फॉसफोरस त्रिसलफाइड, P_4S_3 —इसका द्रवणांक १७२.५° और क्वथनांक ४०८° है। यह बहुत धीरे-धीरे उदविच्छेदित होता है। इसका उपयोग दियासलाइयाँ बनाने में होता है।

चतु:फॉसफोरस सप्तसल्फाइड, P_4S_7—इसके हलके-पीले रंग के मणिभ कार्बन द्विसल्फाइड के विलयन से मिलते हैं। इसका द्रवणांक ३१०° और क्वथनांक ५२३° है।

प्रश्न

१. प्रकृति के फॉसफोरस चक्र का वर्णन दो। शिलाओं में फॉसफोरस किस रूप में मिलता है?

२. फॉसफोरस के विविध रूपों का वर्णन दो। लाल फॉसफोरस कैसे बनाते हैं? फॉसफोरसों से इसकी तुलना करो।

३. फॉसफोरस के अपचायक गुणों के कुछ उदाहरण दो।

४. दियासलाई के व्यवसाय पर लेख लिखो।

५. फॉसफोरस के कौन कौन हाइड्राइड जानते हो? फॉसफीन, और फॉसफोनियम आयोडाइड बनाने की विधियाँ दो।

६. फॉसफ़ीन की तुलना आर्सेनिक और एण्टीमनी के हाइड्राइडों से करो।

७. फॉसफोरस चतुःऑक्साइड कैसे बनाओगे? फॉसफोरस के अन्य कौन ऑक्साइड जानते हो?

८. हाइपोफॉसफोरस ऐसिड के बनाने की विधि और इसके लवणों के उपयोग बताओ। हाइपोफॉसफोरिक ऐसिड क्या है?

९. फॉसफोरस ऐसिड अच्छा अपचायक है—कुछ उदाहरण दो।

१०. विभिन्न फॉसफोरिक ऐसिडों की अणु रचनायें दो।

११. फॉसफोरस पंचक्लोराइड और त्रिक्लोराइड कैसे बनते हैं? इनके क्या उपयोग हैं?

१२. फॉसफोरस के सल्फाइडों पर टिप्पणी लिखो।

अध्याय १८

पंचम समूह के तत्त्व (३)

आर्सेनिक, एण्टीमनी और बिसमथ

[Arsenic, Antimony and Bismuth]

चित्र १००—आसक विस्तापक

आर्सीनियस ऑक्साइड या संखिया इस देश का एक परिचित विष है। मनःशिला (मैंसिल) आर्सेनिक का प्रचलित सलफाइड है, जो चित्राल में पाया जाता है, और विदेशों में रिअलगर और ऑर्पिमेंट नाम से विख्यात है। इनका लाल और सुनहरी रंग दीवारों पर बनी हुई प्राचीन मिश्र की चित्रकारियों में अब तक पाया जाता है। ग्रीस वालों ने ही ऑर्पिमेंट का नाम "आर्सेनिकोन" दिया था, जिसके आधार पर इसके तत्त्व का नाम आर्सेनिक पड़ा है।

खनिज और अयस्क—आर्सेनिक प्रकृति में काफी विस्तृत है। लगभग सभी खनिजों में आर्सेनिक की थोड़ी बहुत मात्रा होती है। इसीलिये लगभग सभी साधारण धातुओं में आर्सेनिक की सूक्ष्म अशुद्धि पायी जाती है। आर्सेनिक का मुख्य खनिज **मिसपिकेल** (mispickel) $FeS_2 . FeAs_2$ है जो लोह माक्षिक और लोह आर्सेनाइड का मिश्रण है। मनःशिला लाल और स्वर्ण रंगों की होती है। लाल को रिअलगर (realgar) कहते हैं, यह $As_2 S_2$ है, और सुनहरी को आर्पिमेंट (orpiment), यह $As_2 S_3$ है। अनेक खनिजों का जारण करते समय (जैसे वंग या ताँबे के) आर्सीनियस ऑक्साइड, $As_2 O_3$, बनता है।

आर्सेनिक के अन्य खनिज ये हैं—निकेल ग्लांस, (nickel glance) NiAs S, कोबल्टाइट (cobaltite), CoAs S, कोबल्ट ब्लूम, (cobalt bloom) $Co_3(AsO_4)_2 8H_2O$ ।

प्रकृति में कभी कभी मुक्त आर्सेनिक भी पाया जाता है ।

धातुकर्म—आर्सेनिक के खनिजों या अयस्क का जारण करने पर बहुधा आर्सीनियस ऑक्साइड बनता है—

$$4CoAsS + 9O_2 = 4SO_2 + 4CoO + 2As_2O_3$$
$$FeS_2FeAs_2 + 5O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 + As_2O_3$$

इस निस्तापन या जारण के लिये ऑक्सलेंड और हॉकिंग का भ्रामक निस्तापक (Oxland and Hocking's revolving calciner) काम में आता है। यह लोहे का एक बड़ा बेलन होता है जो घूमता रहता है। इसके भीतर अग्निजित पदार्थों का अस्तर होता है। ऊपर के हॉपर से खनिज धीरे धीरे खिसक कर नीचे आता रहता है। निचले सिरे पर जो ज्वालायें और गरम गैसें खनिज के संपर्क में आती हैं, उनसे खनिज का जारण होता है। आर्सीनियस ऑक्साइड का धुआँ उठ कर एक टंकी में जमा होता है।

मिट्टी की मूषा में कोयला मिला कर आर्सीनियस ऑक्साइड को गरम करने पर आर्सेनिक तत्त्व मिलता है—

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$$

आर्सेनिकिल माक्षिक, Fe_2AsS_2, को लोहे के साथ गरम करके भी आर्सेनिक बनता है—

$$Fe_2AsS_2 = 2FeS + As$$

आर्सेनिक सलफाइड को पोटैसियम सायनाइड के साथ गरम करने पर भी आर्सेनिक मिलता है।

तत्त्व के रूपान्तर—फॉसफोरस के समान आर्सेनिक भी कई रूपान्तरों में पाया जाता है जिनमें से निम्न मुख्य हैं—

ऐलफा-आर्सेनिक या पीला आर्सेनिक—यह पीले फॉसफोरस के समान है। आर्सेनिक की वाष्पों को एकाएक ठंढा करने पर यह बनता है कार्बन द्विऑक्साइड के वातावरण में आर्सेनिक को गरम करते हैं, और

वाष्पों को द्रव कार्बन द्विऑक्साइड में शीघ्र ठंढा करते हैं। फिर वाष्पों को ठंढे कार्बन द्विसलफाइड में शोषित करते हैं। कार्बन द्विसलफाइड को उड़ा कर पीले आर्सेनिक के मणिभ मिलते हैं। इसका घनत्व ३·७ है। यह अस्थायी रूप है। वायु में आसानी से उपचित होता है। उपचयन के समय थोड़ी सी दीप्ति निकलती है (जैसे श्वेत फॉसफोरस में), और लहसुन की सी गन्ध आती है। प्रकाश के प्रभाव से पीला आर्सेनिक धूसर आर्सेनिक में परिणत हो जाता है।

धूसर आर्सेनिक को वाष्पीकृत करके और वाष्पों को द्रव वायु में ठंढा करके भी पीला आर्सेनिक बनाया जा सकता है।

कार्बन द्विसलफाइड में पीला आर्सेनिक विलेय है, और विलायक के द्रवणांक के अवनमन पर आर्सेनिक का अणु As_4 निकलता है।

बीटा-आर्सेनिक या काला आर्सेनिक—धूसर आर्सेनिक को हाइड्रोजन के प्रवाह में काँच की नली में गरम करने पर काला आर्सेनिक बनता है। नली के ठंढे भाग में जहाँ तापक्रम २००° के लगभग होता है, यह जमा हो जाता है। यह धूसर आर्सेनिक की अपेक्षा कम स्थायी है। ८०° पर भी हवा में यह उपचित नहीं होता। पर नली में ३६०° तक गरम किये जाने पर यह धूसर आर्सेनिक बन जाता है। काले आर्सेनिक का घनत्व ४·७ है। यह कार्बन द्विसलफाइड में अविलेय है।

गामा-आर्सेनिक या धूसर आर्सेनिक—साधारण स्थायी आर्सेनिक धूसर वर्ण का होता है। इसमें धातु की सी चमक होती है। इसके षट्कोणीय-राम्भोफलकीय रवे होते हैं। इसका घनत्व ५·७३ है। यह कार्बन द्विसलफाइड में विलेय नहीं है। यह ताप और बिजली का अच्छा चालक है। यह १००° पर धीरे धीरे वाष्पीकृत होता है। ४५०° पर इसका शीघ्रता से ऊर्ध्वपात होता है। इसके धुएं का रंग नीबू का सा पीला होता है। इसकी वाष्पों में निम्न साम्य है जैसा कि वाष्प घनत्व से स्पष्ट है—

$$As_4 \rightleftharpoons 2As_2$$

तापक्रम	८६०°	१७१४°	१७३६°
वाष्पघनत्व	१४७	७६	७७
As_4(%)	६८%	७३%	३%

शुष्क वायु में धूसर आर्सेनिक का उपचयन नहीं होता पर आर्द्र वायु में इसके ऊपर काली सी तह जम जाती है जो आर्सेनिक त्रिऑक्साइड

की है । २००° तक गरम किया जाय तो इसमें प्रस्फुरण दिखायी देता है । ४००° पर गरम करने पर यह सफेद ज्वाला से जलता है ।

$$As_4 + 3O_2 = 2As_2O_3$$

रासायनिक गुण—आर्सेनिक चूर्ण क्लोरीन गैस में जलता है और त्रिक्लोराइड बनता है—

$$As_4 + 6Cl_2 = 4AsCl_3$$

हवा की उपस्थिति में यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय है, और त्रिक्लोराइड बनता है—

$$As_4 + 3O_2 = As_4O_6$$
$$As_4O_6 + 12HCl = 4AsCl_3 + 6H_2O$$

हलके नाइट्रिक ऐसिड का ठंढे तापक्रम पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता। हलके गरम नाइट्रिक ऐसिड से उपचयन होकर आर्सेनिक ऐसिड, H_3AsO_4, बनता है । सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से आर्सेनिक ऐसिड या आर्सेनिक ऑक्साइड, As_2O_5, बनता है ।

$$2As + 2HNO_3 = As_2O_3 + H_2O + 2NO$$

हलका गरम

$$6As + 10HNO_3 \text{ (सान्द्र)} = 3As_2O_5 + 5H_2O + 10NO$$

हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की आर्सेनिक पर प्रतिक्रिया नहीं होती, पर गरम सान्द्र ऐसिड के योग से आर्सेनिक घुल जाता है । पहले तो आर्सेनिक सलफेट बनता है, पर बाद को आर्सीनियस ऑक्साइड—

$$3H_2SO_4 + 2As = As_2(SO_4)_3 + 3H_2$$
$$As_2(SO_4)_3 + 6H = As_2O_3 + 3SO_2 + 3H_2O$$

आर्सेनिक क्षार के विलयन में नहीं घुलता पर क्षारों के साथ गलाने पर पहले तो आर्सेनाइट, Na_3AsO_3, बनता है, पर ऊँचे तापक्रम पर आर्सेनेट और आर्सेनाइड बनता है—

$$6NaOH + 2As = 2Na_3AsO_3 + 3H_2$$
$$4Na_3AsO_3 = 3Na_3AsO_4 + Na_3As$$

परमाणुभार—आर्सेनिक के वाष्पशील यौगिकों के वाष्पघनत्व के आधार पर इसका परमाणुभार ७५ के लगभग ठहरता है । रजत आर्सेनेट को रजत ब्रोमाइड में परिणत करके इसका ठीक-ठीक परमाणुभार ७४.९३ ठहरता है । इसके कोई समस्थानिक नहीं पाये गये ।

आर्सेनिक हाइड्राइड, या आर्सीन, AsH_3—जिस प्रकार नाइट्रोजन से अमोनिया, NH_3, और फॉसफोरस से फॉसफीन, PH_3, बनता है, उसी प्रकार आर्सेनिक का हाइड्राइड आर्सीन, AsH_3, है। आर्सेनिक के यौगिकों को नवजात हाइड्रोजन से अपचित करके यह बनता है—

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O$$

मेगनीशियम आर्सेनाइड या कैलसियम या ज़िंक आर्सेनाइड और ऐसिड के योग से भी आर्सीन बनता है—

$$Ca_3As_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2AsH_3$$

$$Zn_3As_2 + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 2AsH_3$$

इसी प्रकार सोडियम आर्सेनाइड और पानी के योग से भी यह तैयार होता है—

$$Na_3As + 3H_2O = 3NaOH + AsH_3$$

यह नीरंग गैस है जो –१००° तक ठंढा करने पर द्रवीभूत हो जाती है। इसमें अग्राह्य दुर्गन्ध होती है। हवा मिला कर हलकी की जाने पर भी प्रबल विष है। आर्सीन है भी अस्थायी। २३०° तक गरम करने पर आर्सेनिक और हाइड्रोजन देता है—

$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2$$

यह प्रबल उपचायक रस है। रजत नाइट्रेट के विलयन के साथ पीले रंग का पदार्थ मिलता है जो $Ag_3As.3AgNO_3$ है। यह पीला पदार्थ धीरे धीरे काला पड़ जाता है, क्योंकि चाँदी अवक्षिप्त होती है।

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3As.3AgNO_3 + 3HNO_3$$

$$Ag_3As.3AgNO_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 6HNO_3 + 6Ag$$

तप्त ताम्र ऑक्साइड पर प्रवाहित होने पर आर्सीन से कॉपर आर्सेनाइड मिलता है—

$$3CuO + 2AsH_3 = Cu_3As_2 + 3H_2O$$

इसी प्रकार तप्त सोडियम के ऊपर प्रवाहित करने से सोडियम आर्सेनाइड बनता है—

$$2AsH_3 + 6Na = 2Na_3As + 3H_2$$

मार्श-बर्ज़ीलियस परीक्षण—आर्सेनिक के यौगिक सरलता से गैसीय आर्सीन देते हैं, और यह गैस तप्त होने पर आर्सेनिक देती है। इस आधार पर आर्सेनिक की पहिचान की जाती है। इस परीक्षण को "मार्श-परीक्षण" या "मार्श-बर्ज़ीलियस परीक्षण" (Marsh-Berzelius test) कहते हैं।

चित्र १०१—मार्श-बर्ज़ीलियस परीक्षण

आर्सेनिक के विलेय यौगिक में जस्ता और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने पर आर्सीन गैस बनती है। इस प्रयोग के लिए शुद्ध जस्ता (जिसमें आर्सेनिक न हो) एक फ्लास्क में लेते हैं। जो हाइड्रोजन गैस इस जस्ते और ऐसिड के योग से बनती है, उसे कैलसियम क्लोराइड के टुकड़ों से भरी नली (ख) में होकर प्रवाहित करते हैं। इस प्रकार, यह गैस सलफाइड और आर्द्रता से मुक्त हो जाती है। इस शुष्क गैस को यदि जेट में जलाया जाय और जेट की ज्वाला पर पोर्सिलेन की प्याली (ग) रक्खी जाय, तो इस प्याली पर आर्सेनिक का काला धब्बा (कलंक) लग जायगा। यदि परीक्षणीय पदार्थ में आर्सेनिक नहीं है, तो प्याली पर काला कलंक नहीं जमता, पर य. . पदार्थ में आर्सेनिक है, तो काला दर्पण सा अवश्य जमेगा।

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2$$

ये कलंक या धब्बे सोडियम हाइपोक्लोराइट या "विरंजक चूर्ण" में विलेय हैं (संभवतः सोडियम आर्सेनेट बनता है); टारटेरिक ऐसिड में यह नहीं घुलते। पीले अमोनियम सलफाइड में भी यह घुलते हैं, और विलयन को सुखाने पर आर्सीनियस सलफाइड का चटक पीला दाग़ बन जाता है। (SbH_3 से तुलना करो)।

आर्सीनियस ऑक्साइड, As_2O_3—साधारणतः आर्सेनिक ऑक्साइड का ही नाम संखिया या "आर्सेनिक" है। यह आर्सेनिक यौगिकों में सबसे अधिक प्रसिद्ध है। मिसपिकेल खनिज के जारण से यह मिलता है—

$$FeS_2 . FeAs_2 + 5O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 + As_2O_3$$

चक्करदार या भ्रामक निस्तापक का उल्लेख इस सम्बन्ध में पहले किया जा चुका है।

आर्सीनियस ऑक्साइड तीन रूपों में पाया जाता है—(१) अमणिभ (amorphous) या काँच का सा ऑक्साइड जिसका घनत्व ३·७३८ और द्रवणांक २००° है। (२) अष्टफलकीय (octahedral), या सामान्य ऑक्साइड जिसका घनत्व ३·६८९ है, और बिना गले ही जिसका ऊर्ध्वपात होता है। (३) एकानताक्ष (monoclinic), जिसका घनत्व ३·८५ है और जो खनिज क्लौडेटाइट (claudetite) में पाया जाता है।

अमणिभ ऑक्साइड नीरंग पारदर्शक है। यह ऑक्साइड की वाष्पों को क्वथनांक से थोड़ा नीचे ही तापक्रम पर धीरे धीरे ठंढा करने पर मिलता है। देखने में यह काँच सा स्वच्छ मालूम होता है पर जल की उपस्थिति में यह धुंधला पड़ जाता है और अष्टफलकीय साधारण ऑक्साइड हो जाता है। अमणिभ ऑक्साइड (१:१०८) अष्ट फलकीय ऑक्साइड (१:३५५) की अपेक्षा पानी में अधिक विलेय है, और यह ठीक ही है क्योंकि अष्टफलकीय से कम स्थायी है।

यदि अमणिभ ऑक्साइड के ३ भाग को गरम हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड (१२ भाग ऐसिड, ४ भाग पानी) में घोला जाय, तो विलयन को उड़ाने पर उसमें से अष्टफलकीय मणिभ प्रकट होने लगते हैं। जिस समय ये मणिभ बनते हैं, तो प्रत्येक रवे के साथ थोड़ा सा प्रकाश बनता है।

अमणिभ ऑक्साइड = अष्टफलकीय ऑक्साइड + शक्ति (प्रकाश)

अष्टफलकीय ऑक्साइड मणिभीय चूर्ण है जिसका वर्त्तनांक ऊँचा होता है ऑक्साइड की वाष्पों को वेग से ठंढा करने पर यह मिलता है। यह सबसे स्थायी रूप है, ऊर्ध्वपातन १२५-°१५०° पर होता है; पर यदि दाब में गरम किया जाय तो यह गलाया भी जा सकता है।

एकानताक्ष ऑक्साइड कॉस्टिक सोडा में अमणिभ ऑक्साइड घोल कर उबलते हुए विलयन के मणिभीकरण करने पर मिलता है।

आर्सीनियस ऑक्साइड परिचित प्रबल विष है। इसमें न कोई स्वाद होता है और न गन्ध। ०·३-०·४ ग्राम खा लेने पर मृत्यु सम्भव है। आत्मघातक अधिकतर इसका उपयोग करते हैं, क्योंकि यह सुलभ और निःस्वाद है। पर इसका पता भी आसानी से लग जाता है, क्योंकि आर्सेनिक का परीक्षण बहुत आसान है। यदि कोई धोखे से आर्सेनिक खा

गया हो तो उसे किसी भी रूप में फेरिक हाइड्रौक्साइड (कोलायडीय हो तो बहुत अच्छा) खाने को देना चाहिये। दोनों के योग से अविलेय फेरिक आर्सेनाइट बनता है, जो सापेक्षतः विष नहीं है।

आर्सेनिक ऑक्साइड बिना गले ही १०६° पर उर्ध्वपतित होता है। दाब के भीतर गरम करने पर गल जाता है। इसका कारण यह है कि साधारण वायुमंडल के दाब पर ऑक्साइड का द्रवणांक उसके क्वथनांक से अधिक है। पर यदि दाब वायुमंडल का अधिक कर दिया जाय, तो क्वथनांक इतना अधिक हो जाता है द्रवणांक इससे कम रह जाता है।

तीनों प्रकार के ऑक्साइडों की विलेयता पानी में अलग अलग है। अष्टफलकीय इनमें सबसे कम विलेय है। १५° पर १०० ग्राम पानी में १·६६ ग्राम और १००° पर ६ ग्राम अष्टफलकीय विलेय है।

रासायनिक गुण—आर्सीनियस ऑक्साइड ओज़ोन, हाइड्रोजन परौक्साइड, क्लोरीन, ब्रोमीन, आयोडीन, नाइट्रिक ऐसिड, अम्लराज, सोडियम हाइपोक्लोराइट आदि उपचायक पदार्थों द्वारा शीघ्र उपचित होकर आर्सेनिक ऑक्साइड बन जाता है।

$$As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HI^*$$

$$As_2O_3 + 2H_2O_2 = As_2O_5 + 2H_2O$$

$$As_2O_3 + 2NaOCl = As_2O_5 + 2NaCl$$

और

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$

क्षारों के योग से आर्सीनियस ऑक्साइड आर्सेनाइट बन जाता है। आर्सेनाइट क्षार के अनुपात के अनुसार कई प्रकार के होते हैं—

$$As_2O + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O$$

$$2As_2O_3 + 2KOH = K_2As_4O_7 + H_2O$$

$$2As_2O_3 + 6KOH = K_6As_4O_9 + 3H_2O$$

आर्सीनियस ऑक्साइड का अपचयन भी होता है। स्टैनस क्लोराइड विलयन के साथ यह आर्सेनिक का भूरा अवक्षेप देता है—

$$As_2O_3 + 6HCl + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2As + 3H_2O$$

---

* यह प्रतिक्रिया सोडियम बाइकार्बोनेट की उपस्थिति में पूरी तरह से होती है, अन्यथा उत्क्रमणीय है।

यदि ऑक्साइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और चमकते ताँबे के साथ उबाला जाय, तो ताँबे पर धूसर वर्ण के आर्सेनिक की तह जम जायगी (राइन्शपरीक्षण–Reinsch)

$$As_2O_3 + 6HCl + 6Cu = 2As + 6CuCl + 3H_2O$$

आर्सीनियस ऑक्साइड को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ उबालें तो आर्सेनिक त्रिक्लोराइड बनता है—

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

स्रवित पानी में आर्सीनियस ऑक्साइड उबाल कर घोला जाय और फिर छने ठंडे विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित किया जाय तो **कोलायडीय आर्सीनियस सलफाइड** बनता है। किसी भी ऐसिड की उपस्थिति में इसका स्कंधन हो जाता है, और आर्सीनियस सलफाइड का अवक्षेप आ जाता है।

आर्सीनियस ऑक्साइड का उपयोग काँच बनाने में, आतिशबाज़ी में और कीटाणुनाशक विषों के बनाने में किया जाता है।

आर्सीनियस ऐसिड, H_3AsO_3 —पानी में बने आर्सीनियस ऑक्साइड विलयन में थोड़ा सा अम्लीय गुण होता है—

$$As_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2As(OH)_3$$

पर यह ऐसिड हाइड्रोजन सलफाइड से भी निर्बल अम्ल है।

आर्सीनियस ऐसिड के लवणों को **आर्सेनाइट** कहते हैं। ये आर्सेनाइट ऑर्थो, मेटा और पायरो तीनों प्रकार के होते हैं—

ऑर्थो-ऑर्सीनियस ऐसिड, H_3AsO_3 —लवण जैसे K_3AsO_3, Ag_3AsO_3, $Pb_3(AsO_3)_2$ आदि।

मेटा-आर्सीनियस ऐसिड, $HAsO_2$—लवण जैसे $KAsO_2$, $Ba(AsO_2)_2$ आदि।

पायरो आर्सीनियस ऐसिड, $H_4As_2O_5$—लवण जैसे $Ca_2As_2O_5$.

ऑर्सीनियस ऑक्साइड को सोडियम बाइकार्बोनेट में घोलने पर कार्बन द्विऑक्साइड के बुदबुदे निकलते हैं। सोडियम आर्सेनाइट, $NaAsO_2$, बनता है। आर्सीनियस ऑक्साइड को कास्टिक सोडा में घोलने पर अम्लीय लवण NaH_2AsO_3 बनता है।

आर्सीनियस ऑक्साइड को पोटैसियस कार्बोनेट के विलयन में घोल कर उसमें कॉपर सलफेट का विलयन डालने से कॉपर आर्सेनाइट, $CuHAsO_3$, का अवक्षेप आता है—

$$2KAsO_2 + 2CuSO_4 + 2H_2O = 2KHSO_4 + 2CuHAsO_3$$

यह सुन्दर हरा वर्णक (pigment) है जिसे 'शीले का हरा रंग" (Scheele's green) कहते हैं। यह भयंकर विष है, इसलिए अब इसका उपयोग नहीं होता।

सोडियम कार्बोनेट और ताम्र एसीटेट (वरडिग्रिस) को उचित अनुपात में मिलाने पर कॉपर एसिटो आर्सेनाइट, $Cu(CH_3COO)_2.3Cu(AsO_2)_2$, नामक सुन्दर हरा वर्णक तैयार होता है। दीवारों पर चिपकाये जाने वाले कीड़े-मार कागजों पर यह लगाया जाता है। इसे "श्वाइनफुर्टर का हरा रंग" (Schweinfurter green) कहते हैं।

आर्सेनिक द्विऑक्साइड, AsO_2 या As_2O_4—आर्सीनियस ऑक्साइड और आर्सेनिक पंचौक्साइड को तुल्य मात्रा में मिला कर ३५०° तक गरम करने पर यह बनता है। यह काँच के समान पदार्थ है।

आर्सेनिक पंचौक्साइड, As_2O_5—आर्सेनिक जलाये जाने पर त्रिऑक्साइड ही देता है, न कि पंचौक्साइड। इस बात में यह फॉस्फोरस से भिन्न है।

आर्सीनियस ऑक्साइड को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करने पर पंचौक्साइड बनता है (शीले १७७५)—

$$As_2O_3 + 4HNO_3 = As_2O_5 + 2H_2O + 4NO_2$$

इसी प्रकार आर्सीनियस ऑक्साइड को पानी में छितरा कर उसमें क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर भी यह बनता है—

$$As_2O_3 + 2Cl_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HCl$$

विलयन के उड़ाने पर सफेद पंचौक्साइड का चूर्ण मिलता है। इस ऑक्साइड का स्वाद अम्लीय होता है। यह भी विषैला है, पर त्रिऑक्साइड से कम। यह पानी में अच्छी तरह विलेय है, और घुल कर आर्सेनिक ऐसिड मिलता है—

$$As_2O_5 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_4$$

इस ऐसिड के लवण **आर्सेनेट** कहलाते हैं।

सोडियम आर्सेनेट—यह सोडियम आर्सेनाइट को पोटैसियम नाइट्रेट के साथ गरम करके बनाया जाता है। आर्सेनिक ऐसिड के विलयन में सोडियम कार्बोनेट आधिक्य में डाल कर मणिभ जमाने पर पहले तो $Na_2HAsO_4.12H_2O$ के मिलते हैं। यह द्विसोडियम हाइड्रोजन आर्सेनेट साधारण सोडियम फॉसफेट के समान है। केलिको छपाई में इसका उपयोग होता है।

लेड आर्सेनेट, $PbHAsO_4$—इसका उपयोग फलों के वृक्षों के कीड़े मारने में किया जाता है। फल निकलने के पूर्व ही पेड़ों पर इसकी झींसी डालनी चाहिये।

आर्सेनिक ऐसिड उपचायक पदार्थ है। यह पोटैसियम आयोडाइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन से आयोडीन मुक्त करता है।

आर्सेनेट लवण फॉसफेट लवणों के समरूपी होते हैं। अमोनियम मॉलिबडेट और नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम किये जाने पर यह भी वसन्ती पीला अवक्षेप देते हैं—$(NH_4)_3AsO_4.xMoO_3$. आर्सेनेटों के विलयन में अमोनिया, अमोनियम क्लोराइड और मेगनीशियम क्लोराइड डालने पर मेगनीशियम आर्सेनेट का अवक्षेप आता है, जो गरम किए जाने पर मेगनीशियम पायरो आर्सेनेट, $Mg_2As_2O_7$, बन जाता है (ठीक जैसे $Mg_2P_2O_7$ बनता था)—

$$Na_2HAsO_4 + MgCl_2 = MgH.AsO_4 + 2NaCl$$
$$2MgH.AsO_4 = Mg_2As_2O_7 + H_2O$$

इस विधि से आर्सेनेटों का परिमापन (estimation) किया जा सकता है।

आर्सेनेटों और फॉसफेटों का अन्तर इस प्रकार मालूम हो सकता है—आर्सेनेट के विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करो। आर्सेनेट अपचित होकर आर्सेनाइट बन जायगा। यह फिर हाइड्रोजन सलफाइड के संसर्ग से आर्सीनियस सलफाइड का पीला अवक्षेप देगा।

सिलवर नाइट्राइट के विलयन के साथ आर्सेनेट तो चोकलेट की तरह का भूरा अवक्षेप देते हैं जो सिलवर आर्सेनेट Ag_3AsO_4 का है (यह हलके नाइट्रिक ऐसिड और अमोनिया में विलेय है)।

सिलवर नाइट्रेट फॉसफेट के साथ पीला अवक्षेप देगा।

आर्सेनिक सलफाइड—आर्सेनिक के तीन सलफाइड ज्ञात हैं--

लाल मनःशिला या रिअलगर या आर्सेनिक द्विसलफाइड, As_2S_2

सुनहरी मनःशिला या ऑर्पिमेंट या आर्सेनिक त्रिसलफाइड, As_2S_3

आर्सेनिक पंचसलफाइड, As_2S_5

आर्सेनिक द्विसलफाइड—As_2S_2—इसे लाल मनःशिला (मैंशिल) या रिअलगर कहते हैं। यह आर्सेनिक और गन्धक को साथ गला कर अथवा आर्सेनिक और आर्पिमेंट, As_2S_3, को साथ गला कर बनाया जाता है—

$$2As + 2S = As_2S_2$$

$$2As_2S_3 + 2As = 3As_2S_2$$

यह द्विसलफाइड आर्सीनियस ऑक्साइड और गन्धक को गला कर भी बनाया जाता है, अथवा लोहमाक्षिक, FeS_2, आर्सेनिकीय माक्षिक, $FeAsS$, के साथ गला कर भी इसे बनाते हैं।

$$2As_2O_3 + 7S = 2As_2S_2 + 3SO_2$$

$$2FeAsS + 2FeS_2 = As_2S_2 + 4FeS$$

यह कठोर और नारंगी-लाल रंग का होता है। हवा में यह शीघ्रता से जल सकता है और जलने पर आर्सीनियस ऑक्साइड बनता है—

$$2As_2S_2 + 7O_2 = 2As_2O_3 + 4SO_2$$

नाइट्रिक ऐसिड द्वारा यह आसानी से उपचित होता है पर अन्य अम्लों का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

इसका उपयोग आतशबाजी में नीली और सफेद रोशनी करने में होता है, और वर्णकों में भी यह काम आता है।

आर्सेनिक त्रिसलफाइड, As_2S_3 (ऑर्पिमेंट, सुनहरी मैंशिल)—आर्सीनियस ऑक्साइड या आर्सेनिक के लवण के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह अवक्षिप्त होता है—

$$As_2O_3 + 3H_2S = \underset{\text{(कोलायडीय)}}{As_2S_3} + 3H_2O$$

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$$

आर्सीनियस ऑक्साइड और गन्धक के मिश्रण का ऊर्ध्वपात करने पर भी यह मिलता है—

$$2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$$

इसमें सुन्दर सुनहरी पीला रंग होता है। गरम करके इसका ऊर्ध्वपतन किया जा सकता है। हवा की उपस्थिति में यदि गरम किया जाय तो आर्सीनियस ऑक्साइड बनेगा—

$$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$$

यह पानी में और सांद्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में अविलेय है, पर कास्टिक सोडा में या अमोनियम सलफाइड के विलयन में घुल जाता है—

$$3(NH_4)_2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_3$$

अमोनियम थायोआर्सेनाइट

$$As_2S_3 + 4NaOH = Na_2HAsO_3 + Na_2HAsS_3 + H_2O$$

कास्टिक सोडा की प्रतिक्रिया में सोडियम हाइड्रोजन आर्सेनाइट, और सोडियम हाइड्रोजन थायोआर्सेनाइट दोनों बनते हैं। पर अमोनियम सलफाइड की प्रतिक्रिया में केवल अमोनियम थायोआर्सेनाइट बनता है। (आर्सेनाइट के ऑक्सीजन के स्थान में गन्धक परमाणु रखने से थायो-आर्सेनाइट बनता है)।

$घ_3AsO_3$ $घ_3AsS_3$

धातु-आर्सेनाइट धातु-थायोआर्सेनाइट

यदि पीले अमोनियम सलफाइड, $(NH_4)_2S_x$, का उपयोग किया जाय जिसमें अधिक गन्धक होता है, तो थायो आर्सेनाइट से थायो आर्सेनेट बन जायगा—

$$घ_3AsS_3 + S = घ_3AsS_4$$

$$3(NH_4)_2S + 2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_4$$

द्वितीय समूह के परीक्षण में प्रयोग-रसायन में इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग किया जाता है।

ऊपर जिन थायोआर्सेनाइटों का उल्लेख किया गया है, वे ऑर्थो जाति के हैं। मेटा-थायोआर्सेनाइट और पायरो-थायोआर्सेनाइट भी पाये जाते हैं—

$$K_2S + As_2S_3 = 2KAsS_2$$
पोटैसियम मेटा-थायोआर्सेनाइट

$$2K_2S + As_2S_3 = K_4As_2S_5$$
पोटैसियम पायरो-थायो आर्सेनाइट

पर इनकी कोई विशेषता नहीं है।

आर्सेनिक पंचसलफाइड, As_2S_5—यदि आर्सेनिक ऐसिड के विलयन में दुगुना आयतन सांद्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का मिलाया जाय और फिर हाइड्रोजन सलफाइड गैस तीव्रता से प्रवाहित की जाय, तो आर्सेनिक पंचसलफाइड का अवक्षेप आता है—

$$2H_3AsO_4 \rightleftharpoons As_2O_5 + 3H_2O$$
$$As_2O_5 + 5H_2S = As_2S_5 + 5H_2O$$

यदि यह प्रतिक्रिया धीरे धीरे की जायगी तो त्रिसलफाइड भी बनेगा—

$$As_2S_5 = As_2S_3 + 2S$$

पंचसलफाइड चटक पीले रंग का है। यह अमोनियम सलफाइड के विलयन में घुल कर थायोआर्सेनेट देता है—

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4$$

और कास्टिक सोडा में घुल कर आर्सेनेट और थायोआर्सेनेट का मिश्रण देता है।

$$As_2S_5 + 6NaOH = Na_2HAsO_4 + Na_2HAsS_4 + 2H_2O + Na_2S$$

आर्सेनिक पंचसलफाइड गरम करने पर त्रिसलफाइड देता है—

$$As_2S_5 = As_2S_3 + 2S$$

आर्सेनिक त्रिफ्लोराइड, AsF_3—सीसे के भभके में आर्सीनियस ऑक्साइड, फ्लोरस्पार और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण को गरम करने पर यह बनता है—

$$\left.\begin{aligned} K_2F_2 + H_2SO_4 &= 2HF + K_2SO_4 \\ As_2O_3 + 6HF &= 2AsF_3 + 3H_2O \end{aligned}\right\}$$

यह नीरंग धूम्रवान द्रव है। द्रवणांक $-8.5°$, क्वथनांक ६०.४° और घनत्व २.६६।

आर्सेनिक पंचफ्लोराइड, AsF_5—आर्सेनिक त्रिफ्लोराइड, एण्टीमनी

पंचफ्लोराइड और ब्रोमीन को साथ साथ ५५° पर गरम करने पर आर्सेनिक पंच फ्लोराइड बनता है—

$$AsF_3 + 2SbF_5 + Br_2 = AsF_4 + 2SbBrF_4$$

यह नीरंग गैस है जिसका क्वथनांक –५३° और द्रवणांक–८०° है।

यह पंच-फ्लोराइड पोटैसियम फ्लोराइड के साथ द्विगुण लवण भी बनाता है—$K_4 As F_7 . H_2O$

आर्सेनिक त्रिक्लोराइड, $AsCl_3$—आर्सेनिक क्लोरीन गैस में स्वतः जल उठता है, और आर्सेनिक त्रिक्लोराइड बनता है। यह बहुधा आर्सीनियस ऑक्साइड, नमक और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण को भभके में गरम करके बनाया जाता है। जो नीरंग गैस उठती है उसे ठंढे पात्र में द्रवीभूत किया जाता है।

$$As_2 O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2 O$$

आर्सेनिक त्रिक्लोराइड नीरंग तेल का सा द्रव है जिसका क्वथनांक १३०.२° और द्रवणांक–१३° है, और घनत्व २.२। यह हवा में धुआँ देता है। जल के योग से यह उदविच्छेदित हो जाता है, पहले हाइड्रौक्सि-क्लोराइड बनता है और फिर आर्सीनियस ऐसिड—

$$AsCl_3 + 2H_2 O \rightleftharpoons As (OH)_2 Cl + 2HCl$$
$$As (OH)_2 Cl + H_2 O \rightleftharpoons As (OH)_3 + HCl$$

आर्सेनिक ऑक्सिक्लोराइड, $AsOCl$—यदि आर्सेनिक त्रिऑक्साइड और आर्सेनिक त्रिक्लोराइड को साथ साथ उबाला जाय तो यह प्राप्त होता है—

$$As_2 O_3 + AsCl_3 = 3AsOCl$$

यह नीरंग धूमवान द्रव है। गरम करने पर यह त्रिक्लोराइड और $As_3 O_4Cl$ यौगिक देता है।

$$4AsOCl = AsCl_3 + As_3O_4Cl$$

पानी के योग से यह $As Cl (OH)_2$ देता है—

$$AsOCl + H_2 O = As (OH)_2 Cl$$

आर्सेनिक पंचक्लोराइड, $AsCl_5$—यह–४०° पर त्रिक्लोराइड और क्लोरीन के योग से बनता है—

$$AsCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons AsCl_5$$

पर–२५° के ऊपर यह फिर त्रिक्लोराइड और क्लोरीन में विभाजित हो जाता है। बहुत संभव है कि यह कोई स्वतंत्र यौगिक न हो। केवल त्रिक्लोराइड में क्लोरीन का विलयन मात्र हो।

आर्सेनिक त्रिब्रोमाइड, $AsBr_3$—ब्रोमीन को कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर आर्सेनिक के साथ गरम करने पर यह बनता है। यह नीरंग मणिभीय पदार्थ है जिसका द्रवणांक–३१° और क्वथनांक २२१° है। यह त्रिक्लोराइड की अपेक्षा कम उद्विच्छेदित होता है।

आर्सेनिक त्रिआयोडाइड, AsI_3 —आयोडीन को कार्बन द्विसलफाइड में घोला जाय और फिर आर्सेनिक के साथ गरम किया जाय तो त्रिआयो-डाइड के लाल षट्कोणीय मणिभ मिलते हैं जिनका द्रवणांक १४६° है।

यदि आर्सीनियस ऑक्साइड को गरम हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय, और फिर विलयन को पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में मिलाया जाय, तब भी त्रिआयोडाइड बनता है।

यह क्लोराइड और ब्रोमाइड दोनों से कम उद्विच्छेदित होता है।

आर्सेनिक द्विआयोडाइड, AsI_2 —आर्सेनिक और आयोडीन को बन्द नली में २६०° तक गरम करने पर बनता है। यह कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है। जल के योग से AsI_3 और आर्सेनिक देता है।

आर्सेनिक पंचआयोडाइड, AsI —आर्सेनिक त्रिआयोडाइड और आयोडीन को १५०° तक गरम करने पर यह बनता है।

आर्सेनिक एकआयोडाइड, AsI—आयोडीन के एलकोहलीय विलयन को आर्सीन से संतृत करने पर यह भूरे चूर्ण के रूप में प्राप्त होता है।

कार्बनिक रसायन में आर्सेनिक के अनेक यौगिक हैं। $As_2(CH_3)_4$ को केकोडील कहते हैं। यह N_2H_4 या P_2H_4 की जाति का है।

एण्टीमनी, स्टिबियम Sb

[Antimony or Stibium]

पुराने लोग भी एण्टीमनी से परिचित थे पर बहुधा सीसे से धोखा खा जाते थे। एण्टीमनी सलफाइड भारतवर्ष में आँख के अंजन के काम में आता था। इस सलफाइड को यूनान और अरब में स्टिम्मी कहते थे और लेटिन में स्टिबियम। इसका नाम एण्टीमनी क्यों पड़ा यह कहना

कठिन है। कुछ लोगों का कहना है कि एएटी = विरोधी; मॉन = मॉङ्क या साधु, अर्थात् इस विष का प्रयोग साधुओं की हत्या के लिए किया जाता था, इसलिए यह नाम दिया गया। संभव है कि यह व्युत्पत्ति गलत हो। ग्रीक शब्द एन्थोस से एंटिमोबोस शब्द भी बन सकता है जिसका अर्थ पुष्प या रज है अर्थात् महीन चूर्ण (जैसे गन्धक पुष्प)।

पंजाब प्रांतस्थ लाहौल के शीग्री ग्लेशियर के निकट १३५०० फुट की ऊँचाई पर **स्टिबनाइट** पत्थर बहुत पाये जाते हैं। इतनी ऊँचाई पर होने के कारण सन् १९०८ से वहाँ की खोदाई बिलकुल बन्द हो गयी है। बर्मा की दक्षिणी शान रियासत में भी स्टिबनाइट पाया जाता है और उत्तरी शान के ऐम्हर्स्ट जिले में भी। सन् १९३० से यहाँ भी काम बन्द है। बर्मा के नामटू में सीसे के जो कारखाने हैं उनमें भी **एस्टिमनिक सीसा** गौण पदार्थ के रूप में मिलता है, पर यह भी काम लगभग बन्द सा है। सन् १९३१ में जो उपज १५०५ टन की थी, सन् १९३२ में ६४२ टन रह गयी, और यह संख्या अब तो शून्य हो गई है। एंटीमनिक सीसे में ७२% सीसे, २४% एंटीमनी का खनिज होता है, और प्रति टन पीछे इसमें से ४ औन्स चाँदी निकलती है।

मैसूर के चीतलद्रुग प्रांत में भी थोड़ा सा स्टिबनाइट पाया जाता है।

एएटीमनी मुक्त अवस्था में संभवतः नहीं पाया जाता। इसका मुख्य अयस्क या खनिज **स्टिबनाइट** (stibnite) है जो एंटिमनी सलफाइड $Sb_2 S_3$ है। इसे **एंटीमनाइट** (antimonite) भी कहते हैं। इसके कुछ ऑक्साइड खनिज भी मिलते हैं जैसे **सेनरमनाइट** Sb_2O_3 (घनीय मणिभ); **वेलेरिटनाइट**, (Valentinite) $Sb_2 O_3$ (ऑर्थोराम्भिक)। कुछ अन्य धातुओं के सलफ-एएटीमोनाइट भी पाये जाते हैं जैसे **स्टीफेनाइट**, (stephanite) $5Ag_2S, Sb_2S_3$, या टेट्राहेड्राइट; (tetrahedrite), $4Cu_2S, Sb_2S_3$.

धातुकर्म—एएटीमनी सलफाइड से धातु बड़ी आसानी से निकाली जा सकती है। बर्थेलो (Berthelot) को ईसा से ३००० वर्ष पूर्व का चेलडिया का घड़ा मिला जो शुद्ध एएटीमनी धातु का बना हुआ था।

(१) यदि अयस्क अच्छी जाति का हो, तो धातुकर्म की प्रतिक्रिया के दो ही अंग हैं—(१) अयस्क शोधन, और (२) शोधित अयस्क को लोहे के छीजन द्वारा तपाना।

हाथ से चुने हुये अयस्क के टुकड़े लेते हैं और इन्हें छेददार पेंदे की मूषा में रख कर गरम करते हैं। तपने पर अयस्क का जो भाग द्रव हो जाता है, वह पेंदों के छेदों में होकर बाहर आ जाता है। इस मूषा के बाहर एक ग्राहक पात्र रक्खा होता है (अथवा छेददार मूषा दूसरी एक मूषा के भीतर रक्खी होती है) जिसमें पिघला अयस्क इकट्ठा होता है। इस प्रकार बिना गला हुआ अंश जो क्वार्ट्ज़ या सिलिकेटों का होता है, गले हुए एण्टीमनी अयस्क से पृथक् कर लिया जाता है। यह तो अयस्क का शोधन हुआ।

अब इस शोधित अयस्क में लोहे का छीजन मिला कर फिर गलाते हैं। निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$$

इस प्रकार जो धातु मिलती है, उसका फिर शोधन इसी प्रतिक्रिया को दोहरा कर किया जा सकता है।

(२) आधुनिक विधि में क्षेपक भट्टी में ३५०° तापक्रम पर अयस्क का जारण करते हैं। इस प्रकार सलफाइड से ऑक्साइड, Sb_2O_4, बनता है—

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

ऊँचे तापक्रम पर Sb_2O_3 या Sb_4O_6 बनता है, जिसका ऊर्ध्वपातन होता है।

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = Sb_4O_6 + 6SO_2$$

इस एण्टीमनी ऑक्साइड को सोडियम कार्बोनेट और कोयले के साथ मिला।कर गरम करते हैं। रक्तताप पर निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$Sb_4O_6 + 6C = 4Sb + 6CO$$

इस प्रकार जो रेग्यूलस या अशुद्ध धातु मिलती है उसमें थोड़ा सा सोडा और शोरा मिला कर फिर गरम करते हैं। ठंडे होने पर तारिकाओं की आकृति के सुन्दर मणिभ मिलते हैं।

शुद्ध एण्टीमनी—एण्टीमनी त्रिक्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर क्लोरीन् प्रवाहित करने पर क्लोरएण्टीमनिक ऐसिड बनता है—

$$SbCl_3 + Cl_2 + HCl = HSbCl_6$$

इसके उदविच्छेदन से एण्टीमनी पंचौक्साइड मिलेगा—

$$2HSbCl_6 + 5H_2O = Sb_2O_5 + 12HCl$$

इस एण्टीमनी पंचौक्साइड को पोटैसियम सायनाइड के साथ गलाने पर शुद्ध एण्टीमनी मिलता है।

$$Sb_2O_5 + 2KCN = 2Sb + K_2O + 2CO_2 + N_2$$

धातु के गुण—यह धूसर वर्ण की धातु है जिसमें काफी चमक होती है। यदि शुद्ध हो तो तारिकाओं के से इसके सुन्दर मणिभ बनते हैं। यह बड़ी भंगुर धातु है। इसका घनत्व ६·८ है। १५७२° और १६४०° पर इसकी वाष्पों का घनत्व इस प्रकार का है कि इस आधार पर इसका अणुभार क्रमशः ३१० और २८४ ठहरता है। अतः इसका सूत्र Sb_3 और Sb_2 के बीच का है। संभवत: $Sb_4 \rightleftharpoons 2Sb$, सीसे में इसके विलयन का द्रवणांक देख कर सूत्र Sb_2 मालूम होता है, पर कैडमियम के विलयन में द्रवणांक का अवनमन देखने पर सूत्र Sb ठहरता है।

एण्टीमनी क्लोराइड के विलयन में जस्ता या लोहे का चूर्ण और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड छोड़ा जाय तो अपचयन द्वारा जो एण्टीमनी धातु बनती है, महीन काले चूर्ण ऐसी होती है।

एण्टीमनी धातु ढलायी के काम की बड़ी अच्छी है क्योंकि ठोस होने पर यह फैलती है, इस प्रकार साँचे में ठीक बैठ जाती है। छापेखाने के टाइपों में एण्टीमनी और सीसे का मिश्रण काम में लाया जाता है। एण्टीमनी ताप और बिजली का अच्छा चालक नहीं है।

एण्टीमनी की रूपान्तरता—एंटीमनी के कई अस्थायी रूपान्तर पाये जाते हैं—

(१) एलफा-एण्टीमनी या पीला एण्टीमनी—यह द्रव स्टिबीन, SbH_3, और ओज़ोन मिश्रित ऑक्सीजन की प्रतिक्रिया से -९०° पर बनता है—

$$2SbH_3 + 3O = 3H_2O + 2Sb$$

यह अमणिभ है, और कार्बन द्विसलफाइड में थोड़ा सा ही विलेय है। यह बड़ा अस्थायी है। -९०° के ऊपर तापक्रम पर शीघ्र अमणिभ काले एण्टीमनी में परिणत हो जाता है।

(२) काला एंटीमनी—यह द्रव स्टिबीन और ऑक्सीजन के योग से -४०° पर बनता है। यह अमणिभ काले रंग का चूर्ण है। इसका घनत्व ५·३ है।

यह पीले एण्टीमनी से भी बनता है जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है। काला एण्टीमनी हवा में स्वतः उपचित हो जाता है। गरम किये जाने पर यह राम्भ-फलकीय साधारण बीटा-एण्टीमनी देता है। प्रतिक्रिया में ताप विसर्जित होता है।

(३) साधारण मणिभीय बीटा एण्टीमनी—यह मामूली एण्टीमनी है जिसका उल्लेख विस्तार से किया जा चुका है।

(४) विस्फोटी अमणिभ एण्टीमनी—इसे १८५८ में गोर (Gore) ने बनाया था। एण्टीमनी त्रिक्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर विलयन का धीरे धीरे विद्युत् विच्छेदन किया। इस काम के लिये कैथोड तो प्लैटिनम का और ऐनोड एण्टीमनी का लिया। कैथोड पर जो एण्टीमनी जमा हुआ वह देखने में पालिश किये हुये ग्रेफाइट का सा था। इसका घनत्व ५·७८ था। खुरचने पर इसमें हलका सा विस्फोट होता, और यह महीन चूर्ण बन जाता। इसमें से $SbCl_3$ का धुआँ भी निकलता। यह एण्टीमनी २००° पर उग्रता से विस्फुटित होता था। इसे पानी के भीतर सुरक्षित रक्खा जा सकता है, पर पानी को ७५° तक गरम करने पर इसका विस्फोट होता है। ऐसी धारणा है कि यह एण्टीमनी काले एण्टीमनी में एण्टीमनी क्लोराइड का ठोस विलयन है।

रासायनिक गुण—एण्टीमनी रक्तताप पर हवा में जलता है, और त्रिऑक्साइड का सफेद धूम निकलता है—

$$4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3$$

यह हैलोजनों से आसानी से संयुक्त होकर हैलाइड देता है। क्लोरीन में तो यह स्वतः जल उठता है—

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3$$

हलके नाइट्रिक ऐसिड की तो इस पर प्रतिक्रिया होती है, पर अन्य हलके ऐसिडों का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर क्लोराइड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ सलफेट बनता है—

$$2Sb + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2$$

विद्युत सारणी में एण्टीमनी, बिसमथ और हाइड्रोजन के बीच में स्थित

है। अतः यह अधिकांश सभी धातुओं के संपर्क से विलयन में से पृथक् किया जा सकता है।

एएटीमनी से बने मिश्रधातु—एएटीमनी अनेक मिश्रधातुओं में पाया जाता है। १५ भाग एएटीमनी और ८५ भाग सीसा मिला कर **दृढ़ सीसा** (hard lead) तैयार करते हैं, जिनकी डाटें सलफ्यूरिक ऐसिड के लिये काम आती हैं। छापेखाने के साधारण **टाइपों** में ६० भाग सीसा, ३० भाग एएटीमनी और १० भाग वंग होता है। **लिनोटाइप** की धातु में ८३·५ भाग सीसा, १३·५ भाग एएटीमनी और ३ भाग वंग होता है। **मोनोटाइप** की धातु में ८० : १५ : ५ के अनुपात में ये तीनों धातुयें क्रमशः होती हैं। **प्यूटर** (Pewter) मिश्रधातु में ७·१ भाग एएटीमनी, ८६·३ भाग वंग, १·८ भाग ताँबा और १·८ भाग बिसमथ होता है।

एंटीमनी हाइड्राइड या स्टिबीन, SbH_3—एंटीमनी के किसी भी लवण में यदि जस्ता और हलका सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ा जाय तो हाइड्रोजन और स्टिबीन का मिश्रण बनता है।

$$SbCl_3 + 6H = SbH_3 + 3HCl$$

सन् १९०१ में स्टॉक (Stock) ने मेगनीशियम-एंटिमोनाइट, Mg_3Sb_2, पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से भी शुद्ध स्टिबीन बनाया था—

$$Mg_3Sb_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2SbH_3$$

पहले प्रतिक्रिया द्वारा बनी गैस को पानी से धोया, और कैलसियम क्लोराइड द्वारा सुखा कर द्रव हवा में ठंढा किया गया। इस प्रकार सफेद ठोस स्टिबीन बना जिसका द्रवणांक −८८° है। पिघलने पर नीरंग द्रव बनता है जिसका क्वथनांक −१७° है। पारे के ऊपर इस गैस को इकट्ठा कर सकते हैं। शुष्क अवस्था में यह काफी स्थाई है।

स्टिबीन गैस में तीक्ष्ण दुर्गन्ध होती है। यह विषैला है। ऑक्सीजन या हवा के योग से इससे पानी और एंटीमनी बनता है—

$$4SbH_3 + 3O_2 = 4Sb + 6H_2O$$

यह साधारण हवा के तापक्रम पर ही (यदि हवा में नमी हो) विभक्त हो जाता है। गरम करने पर यह विस्फोट देता है—

$$2SbH_3 = 2Sb + 3H_2$$

स्टिबीन में प्रबल अपचायक गुण हैं। सिलवर नाइट्रेट के योग से यह सिलवर एंटिमनाइड, $Ag_3 Sb$, देता है*, न कि चाँदी जैसा कि आर्सीन करता है। इस बात में आर्सीन और स्टिबीन में अन्तर है।

जेट में से स्टिबीन जलाने पर श्वेत प्रकाश वाली ज्वाला उठती है। यदि चीनी मिट्टी की ठंडी प्याली ज्वाला के ऊपर रक्खी जाय तो काला कलंक या धब्बा मिलता है (जैसा आर्सीन में)।

यदि खिंची हुई नली के किसी स्थान पर स्टिबीन जलाई जाय तो तप्त स्थल के आगे पीछे दोनों ओर काला धब्बा बनता है। आर्सीन में धब्बा आगे की ओर बनता है। इस बात में भी दोनों में अन्तर है।

आर्सीन और स्टिबीन के धब्बों की पहचान निम्न तीन विधियों में से किसी प्रकार की जा सकती है—

(१) धब्बे को "विरंजक चूर्ण" के विलयन से तर करो। यदि धब्बा धुल जाय तो आर्सीन का है, यदि न धुले तो स्टिबीन का—

$$5Ca(OCl)_2 + 6H_2O + As_4 = 5CaCl_2 + 4H_3AsO_4$$

(२) धब्बे को टारटेरिक ऐसिड के सान्द्र विलयन से तर करो। यदि धब्बा धुल जाय तो स्टिबीन का है, और यदि न धुले तो आर्सीन का। एंटीमनी घुल कर एंटीमोनिल टारट्रेट, $C_4H_4O_6(SbO)_2$, बनाता है।

$$\begin{array}{l} CH(OH)-COO(SbO) \\ | \\ CH(OH)-COO(SbO) \end{array}$$

(३) धब्बे को पीले अमोनियम सलफाइड के साथ तर करो, और विलयन को सुखाओ। यदि पीला धब्बा शेष रहे तो आर्सीन का है, और यदि नारंगी धब्बा मिले तो स्टिबीन का। प्रतिक्रिया में As_2S_3 और Sb_2S_3 बनते हैं।

पंचम समूह के तत्वों के हाइड्राइड की तुलना—इन अध्यायों में हमने अमोनिया, NH_3, फॉसफीन, PH_3, आर्सीन, AsH_3, और स्टिबीन SbH_3 का उल्लेख किया। नीचे की सारणी को देखने से इनका तुलनात्मक अध्ययन हो सकता है—

---

* $Ag_3 Sb$ शीघ्र विभक्त होकर चाँदी, एंटीमनस ऐसिड और थोड़ा सा एंटीमनी देता है।

अमोनिया, NH_3	फॉसफीन, PH_3	आर्सीन, AsH_3	स्टिबीन, SbH_3
१. अमोनियम लवण+क्षार २. नाइट्राइड+पानी	१. $P+KOH+H_2O$ २. फॉसफाइड+पानी	१. As_2O_3+ नवजात H_2 २. यशद आर्सेनाइड+अम्ल	१. त्रिक्लोराइड+नवजात H_2 २. Mg_3Sb_2+ अम्ल
नीरंग गैस	नीरंग गैस	नीरंग गैस	नीरंग गैस
अमोनिया की निजी	सड़ी मछली की सी	दुर्गन्ध	तीक्ष्ण अग्राह्य गंध
नहीं	विषैली	बहुत विषैली	विषैली
नहीं जलती (गरम प्लेटिनम पृष्ठ पर जल कर NO देती है)	चटक श्वेत ज्वाला से जलकर P_2O_5 देता है	हलकी नीली ज्वाला से जल कर As_2O_3 देता है	धूसर ज्वाला से जल कर Sb_2O_3 देता है।
जलने पर कलक नहीं पड़ता	ठंढे पृष्ठ पर सफेद P_2O_5 का कलंक जो पानी में विलेय है।	नली में तप्त भाग के आगे की ओर काला कलंक। चीनी की ठंढी प्याली का कलंक विरंजक चूर्ण में विलेय और टारटेरिक ऐसिड में अविलेय। पीले अमोनियम सलफाइड के साथ पीला कलंक	तप्त भाग के दोनों ओर काला कलंक। चीनी की ठंढी प्याली का कलंक विरंजक चूर्ण में अविलेय, टारटेरिक ऐसिड में विलेय। पीले अमोनियम सलफाइड के साथ नारंगी रंग का कलंक
−३३.२°	−८५°	−५६°	−१७°
−७७.०५°	−१३३.५°	−११६°	−८८°
१३००°	४४०°	२३०°	१५०°
पानी में बहुत विलेय। विलयन क्षारीय	पानी में कम विलेय। शिथिल विलयन	नहीं घुलता	नहीं घुलता
अमोनियम यौगिक स्थायी	फॉसफोनियम यौगिक कम स्थायी।	इस प्रकार के यौगिक नहीं होते	यौगिक नहीं होते
विलेय संकीर्ण यौगिक $Ag(NH_3)_2NO_3$	सिलवर फॉसफाइड	चाँदी बनती है	Ag_3Sb का अवक्षेप पहले आता है। बाद को चाँदी बनती है

एण्टीमनी ऑक्साइड—एण्टीमनी साधारणतया दो श्रेणियों के लवण देता है—एण्टीमनस जिसमें संयोज्यता ३ होती है, और एण्टीमनिक जिसमें संयोज्यता ५ होती है। परन्तु इसके तीन ऑक्साइड ज्ञात हैं—

एण्टीमनी त्रिऑक्साइड, Sb_2O_3 (या Sb_4O_6).
एण्टीमनी चतुःऑक्साइड, Sb_2O_4 (या SbO_2)
एण्टीमनी पंचौक्साइड, Sb_2O_5.

एण्टीमनी त्रिऑक्साइड, Sb_2O_3—प्राकृतिक खनिज सेनरमनाइट एण्टीमनी त्रिऑक्साइड है, और वेलेंटिनाइट भी। पहले के मणिभ घनाकृतिक होते हैं और दूसरे के रम्भफलकीय। रक्त तप्त एण्टीमनी पर पानी की भाप प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$2Sb + 3H_2O = Sb_2O_3 + 3H_2$$

एण्टीमनी त्रिक्लोराइड का विलयन पानी के संसर्ग से पहले तो ऑक्सिक्लोराइड, $SbOCl$, का अवक्षेप देता है। इस अवक्षेप को पानी से इतना धोया जाय कि धोवन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड न निकले तो शेष जो पदार्थ बचता है, वह एण्टीमनी ऑक्साइड है—

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$
$$2SbOCl + H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 2HCl$$

एण्टीमनी ऑक्सिक्लोराइड को सोडियम कार्बोनेट के साथ प्रतिकृत करके भी एण्टीमनी त्रिऑक्साइड बना सकते हैं—

$$2SbOCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + Sb_2O_3 + 2NaCl$$

एण्टीमनी त्रिऑक्साइड सफेद ठोस पदार्थ है। गरम करने पर यह पीला पड़ जाता है (संभवतः रम्भफलकीय जाति का हो जाने के कारण)। ठंडे होने पर हलका गुलाबी मिश्रित रंग हो जाता है। यह ६५६° पर गलता है, और १५६९° पर वाष्पीभूत होता है। इस समय इसके वाष्पघनत्व के आधार पर इसका अणु Sb_4O_6 प्रतीत होता है।

हवा में गरम करने पर यह चतुःऑक्साइड में परिणत हो जाता है—

$$2Sb_2O_3 + O_2 = 2Sb_2O_4$$

एंटीमनी त्रिऑक्साइड पानी में कम घुलता है, पर क्षारों के विलयनों में अच्छी तरह। क्षारों के योग से जो लवण बनते हैं, उन्हें **एंटिमनाइट** कहते हैं। ये बहुधा काल्पनिक मेटाएंटीमनस ऐसिड, $HSbO_2$, के लवण हैं।

$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$$

सोडियम लवण पानी में कम ही घुलता है, और इसके सुन्दर चमकते मणिभ, $NaSbO_2 . 3H_2O$, मिलते हैं। त्रिऑक्साइड और पोटाश के योग से बना **पोटैसियम एंटिमनाइट**, $K_2O . 3Sb_2O_3$, पानी में आसानी से घुल जाता है।

यदि टारटार एमेटिक (पोटैसियम एंटीमनिल टारट्रेट) में हलका नाइट्रिक या हलैका सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ा जाय तो जो अम्ल अवक्षिप्त होता है, उसका संगठन **ऑर्थोएण्टीमनस ऐसिड,** H_3SbO_3, का है।

$$2\begin{array}{l}CH(OH)\,COOK\\ |\\ CH\,(OH)\,COO\,(SbO)\end{array} + 2HNO_3 + 4H_2O = 2H_3SbO_3 + 2KNO_3 + 2\begin{array}{l}CHOHCOOH\\ |\\ CHOHCOOH\end{array}$$

एंटीमनी त्रिसलफाइड को कास्टिक सोडा में घोल कर विलयन में तब तक ताम्र सलफेट डालते जाते हैं पर जब तक कि सफेद अवक्षेप न आने लगे (आरंभ में पीला अवक्षेप आता है) और फिर ऐसीटिक ऐसिड छोड़ने पर **पायरो-एण्टीमनस ऐसिड** का श्वेत अवक्षेप आता है। यह $H_4Sb_2O_5$ है।

पायरो और ऑर्थो ऐसिड दोनों ही गरम करने पर एंटीमनी त्रिऑक्साइड देते हैं—

$$2H_3SbO_3 = 3H_2O + Sb_2O_3$$
$$H_4Sb_2O_5 = 2H_2O + Sb_2O_3$$

एण्टीमनी चतुःऑक्साइड, Sb_2O_4—एंटीमनी या एंटीमनी त्रि-ऑक्साइड को हवा में ४००°–७७५° तक गरम करने पर यह बनता है—

$$2Sb_2O_3 + O_2 = 2Sb_2O_4$$
$$2Sb + 2O_2 = Sb_2O_4$$

स्टिबनाइट का जारण करने पर भी अशुद्ध चतुःऑक्साइड बनता है—

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

यदि प्रतिक्रिया अपूर्ण रह जाय, तो जो गला हुआ द्रव्य मिलता हैं उसे एंटीमनी का काँच कहते हैं। यह साधारण काँच और चीनी मिट्टी के पात्रों में पीला रंग देने के काम आता है (यह स्टिबनाइट और चतुःऑक्साइड का मिश्रण है)।

एण्टीमनी पंचौक्साइड को गरम करने पर भी चतुःऑक्साइड बनता है।

$$2Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4 \text{ (परम अविलेय)} + O_2$$

चतुःऑक्साइड सफेद ठोस पदार्थ है जो रक्तताप पर भी वाष्पीभूत नहीं होता। यह गुणों में अम्लीय है। क्षारों के साथ गलाये जाने पर इसके जो लवण बनते हैं, वे हाइपोएण्टीमनियेट कहलाते हैं—

$$Sb_2O_4 + 4NaOH = Na_4Sb_2O_6 + 2H_2O$$

प्रयोग रसायन में सोडियम कार्बोनेट और गन्धक के साथ गला कर इसका परीक्षण करते हैं।

$$6Sb_2O_4 + 6Na_2CO_3 + 23S = 4Na_3SbS_4 + 7SO_2 + 6SO_2$$

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$$

एण्टीमनी पंचौक्साइड, Sb_2O_5—एण्टीमनी को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के साथ बार बार सुखाने पर यह पदार्थ मिलता है—

$$2Sb + 10HNO_3 = Sb_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O$$

एण्टीमनी पंचक्लोराइड पर पानी के अति अल्पांश की प्रतिक्रिया से भी यह बनता है—

$$2SbCl_5 + 5H_2O = Sb_2O_5 + 10HCl$$

यह पीला चूर्ण है। रक्त ताप पर यह विभक्त होकर चतुःऑक्साइड देता है। यह पानी में थोड़ा सा ही घुलता है,—विलयन अम्लीय होता है।

एंटीमनियेट (या एंटीमनेट)—पंचक्लोराइड को गरम पानी द्वारा अवक्षिप्त किया जाता है, अथवा एंटीमनी त्रिक्लोराइड को नाइट्रिक ऐसिड से प्रतिकृत करते हैं, तो जो पदार्थ शेष रहता है उसे धोने और १००° तक गरम करने पर पायरोएंटीमनिक ऐसिड, $H_4Sb_2O_7$, बनता है। इसके लवणों को पायरोएंटीमनियेट कहते हैं।

इसी ऐसिड को यदि २००° तक गरम किया जाय तो मेटाएंटिमनिक ऐसिड, $HSbO_3$ बनता है जिसके लवण मेटाएंटिमनियेट कहलाते हैं।

पोटैसियम एंटिमनियेट को हलके नाइट्रिक ऐसिड द्वारा अवक्षिप्त करने पर संभवतः आर्थो एंटीमनियेट, H_3SbO_4, बनता है। इसे डेसिकेटर (शोषित्र) में सलफ्यूरिक ऐसिड पर सुखाते हैं।

एंटिमनी के चूरे को पोटैसियम नाइट्रेट के साथ गलाने पर **पोटैसियम मेटाएंटिमनियेट,** $KSbO_3$, बनता है जो ठंडे पानी में कम, पर उबलते पानी में विलेय है।

$$2KNO_3 + Sb = 2KSbO_3 + N_2$$

इस प्रतिक्रिया में नाइट्रोजन और इसके ऑक्साइड निकलते हैं।

सोडियम क्लोराइड का विलयन पोटैसियम मेटाएंटीमनियेट के साथ अवक्षेप देता है क्योंकि—

$$NaCl + KSbO_3 = NaSbO_3 \downarrow + KCl$$

सोडियम लवण पोटैसियम लवण से कम विलेय है। यह अवक्षेप थोड़ी ही देर में मणिभीय हो जाता है जो संभवतः **सोडियम ऐसिड पायरोएंटिमनियेट,** $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$, है। यह पानी में ०·२५ % विलेय है और एलकोहल में बिलकुल ही नहीं घुलता। यह सोडियम का सबसे कम विलेय लवण है। इसलिये पोटैसियम एंटिमनियेट की सहायता से सोडियम लवणों की पहिचान की जा सकती है।

पोटैसियम एंटीमनाइट को पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा उपचित करने पर **पोटैसियम ऐसिड पायरोएंटीमनियेट,** $K_2H_2Sb_2O_7, 6H_2O$, बनता है। एंटीमनिक ऐसिड और अमोनिया के योग से **अमोनियम मेटा-एंटिमनियेट,** NH_4SbO_3, बनता है।

एंटीमनी त्रिसलफाइड, Sb_2S_3—स्टिबनाइट नामक खनिज जो प्रकृति में मिलता है, वह त्रिसलफाइड है। एंटीमनी के चूरे को गन्धक के साथ गलाने पर भी धूसर रंग का त्रिसलफाइड बनता है।

$$2Sb + 3S = Sb_2S_3$$

एंटीमनी त्रिक्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर एंटीमनी त्रिसलफाइड का नारंगी रंग का अवक्षेप आता है, जो सूखने पर लाल हो जाता है।

$$2SbCl_3 + 3H_2S \rightleftharpoons Sb_2S_3 + 6HCl$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है क्योंकि यह अवक्षेप सान्द्र गरम हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है। अतः दूसरे समूह में ऐसिड हलका करके हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करना चाहिये।

इस नारंगी अवक्षेप को २००° तापक्रम तक कार्बन द्विऑक्साइड के वातावरण में गरम करने पर धूसर श्याम रंग का एंटीमनी त्रिसलफाइड बनता है।

लाल और धूसर-श्याम रंग के दोनों एंटीमनी सलफाइड के अतिरिक्त एक तीसरा सुर्ख एंटीमनी सलफाइड होता है जो धूसर श्याम सलफाइड को नाइट्रोजन प्रवाह में ८५०° तक गरम करने पर बनता है। इसकी वाष्पों को वेगपूर्वक ठंढा करना चाहिये। धूसर श्याम का घनत्व ४·६५ है पर सुर्ख एंटीमनी सलफाइड का ४·२८।

टारटार ऐमेटिक के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित करने पर कोलायडीय एंटीमनी त्रिसलफाइड बनता है।

एंटीमनी सलफाइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम किया जाय तो सलफाइड का अपचयन होकर एंटीमनी धातु मिलती है—

$$Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है।

आतिशबाजी में एंटीमनी सलफाइड गन्धक और शोरे के साथ मिश्रित किया जाता है। नीली आग बनाने में इससे सहायता मिलती है। इसका उपयोग दियासलाइयों में भी होता है।

एंटीमनी सलफाइड सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल जाता है—

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S$$

एंटीमनी सलफाइड अमोनियम सलफाइड के विलयन में विलेय है, अमोनियम थायोएंटीमनाइट, $(NH_3)_4SbS_3$, बनता है—

$$Sb_2S_3 + 3\ (NH_4)_2S = 2\ (NH_4)_3\ SbS_3$$

यदि पीले अमोनियम सलफाइड का उपयोग किया जाय तो **अमोनियम थायोएएटीमनियेट**, $(NH_4)_3$, SbS_4, बनता है—

$$Sb_2\ S_3 + 3(NH_4)_2\ S + 2S = 2(NH_4)_3SbS_4$$

थायोएंटीमनियेट के विलयन में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने पर **एंटीमनी पंचसलफाइड**, Sb_2S_5 (या चतुःसलफाइड, Sb_2S_4, और गन्धक का मिश्रण) का अवक्षेप आता है—

$$2\ (NH_4)_3\ SbS_4 + 6HCl = 6NH_4Cl + Sb_2S_5 + 3H_2S$$

एंटीमनी त्रिसलफाइड को हवा में गरम करने पर एंटीमनी त्रिऑक्साइड और एंटीमनी चतुःऑक्साइड दोनों बनते हैं—

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$$

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

एंटीमनी पंचसलफाइड, Sb_2S_5—एंटीमनी त्रिसलफाइड को कास्टिक पोटाश और गन्धक के साथ उबालने पर, और फिर विलयन को सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा अम्लीय करने पर एंटीमनी पंचसलफाइड बनता है।

प्रतिक्रियायें इस प्रकार हैं—

$$6KOH + 4S = K_2S_2O_3 + 2K_2S + 3H_2O$$

$$3K_2S + Sb_2S_3 = 2K_3SbS_3$$

पोटैसियम थायोएंटीमनाइट

$$K_3\ SbS_3 + S = K_3\ SbS_4$$

पोटैसियम थायोएंटीमनियेट

$$2K_3\ SbS_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + Sb_2S_5 + 3H_2S$$

पंचसलफाइड

यह क्षारों में और क्षार-सलफाइडों में विलेय है—

$$4Sb_2S_5 + 24KOH = 5K_3\ SbS_4 + 3K_3\ SbO_4 + 12H_2O$$

$$Sb_2S_5 + 3\ (NH_4)_2S = 2\ (NH_4)_3\ SbS_4$$

प्रतिक्रिया में थायोएंटीमनियेट बनते हैं। ये थायोएंटीमनियेट हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से फिर विभक्त हो जाते हैं—

$$2\ (NH_4)_3\ SbS_4 + 6HCl = 6NH_4Cl + 3H_2S + Sb_2S_5 \downarrow$$

सोडियम थायोएंटीमनियेट का उपयोग रबर को वल्केनाइज़ (vulcanize) करने में होता है।

एंटीमनी फ्लोराइड, SbF_3 और SbF_5 —एंटीमनी को पारद फ्लोराइड के साथ स्रवण करने पर एंटीमनी त्रिफ्लोराइड बनता है।

$$3HgF_2 + 2Sb = 2SbF_3 + 3Hg$$

एंटीमनी त्रिऑक्साइड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से भी यह बनता है—

$$Sb_2O_3 + 6HF = 2SbF_3 + 3H_2O$$

यह जल-ग्राही, बर्फ का सा श्वेत ठोस पदार्थ है। इसका द्रवणांक २९२° है। पानी द्वारा यह विभक्त नहीं होता।

यदि एंटीमनी पंचक्लोराइड को कुछ दिनों तक निर्जल हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के साथ सीधे भभके में गरम किया जाय, तो एंटीमनी पंचफ्लोराइड, SbF_5, बनता है। यह नीरंग स्निग्ध द्रव है। क्वथनांक १५०° है। शुष्क पंचफ्लोराइड की काँच पर कोई प्रतिक्रिया नहीं होती।

एंटीमनी क्लोराइड, $SbCl_3$ और $SbCl_5$ —एंटीमनी त्रिऑक्साइड को मरक्यूरिक क्लोराइड के साथ स्रवण करने पर एंटीमनी त्रिक्लोराइड, $SbCl_3$, बनता है।

$$Sb_2O_3 + 3HgCl_2 = 2SbCl_3 + 3HgO$$

एंटीमनी त्रिमलफाइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर भी त्रिक्लोराइड बनता है जैसा ऊपर कहा जा चुका है। थोड़ा सा नाइट्रिक ऐसिड डाल देने पर प्रतिक्रिया वेग से होती है। क्लोरीन और एंटीमनी अथवा क्लोरीन और एंटीमनी ऑक्साइड, Sb_2O_3, के योग से भी यह बनता है।

यह सफेद ठोस जलग्राही पदार्थ है। यदि शुद्ध न हो तो मक्खन सा दीखता है; इसीलिये इसे "एंटीमनी का मक्खन" भी कहते हैं। शुद्ध त्रिक्लोराइड ७३° पर द्रवीभूत होता है और २२३° पर उबलता है। पानी के योग से एंटीमनी ऑक्सिक्लोराइड, $SbOCl$, का सफेद अवक्षेप देता है।

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$$

पिघले हुये एंटीमनी पंचक्लोराइड में क्लोरीन प्रवाहित करने पर एंटीमनी त्रिक्लोराइड, $SbCl_5$, बनता है। एंटीमनी को क्लोरीन में जलाने पर भी यह बनता है। यह पीले रंग का धूमवान द्रव है जो १४०° पर उबलता है और जिसका हिमांक २·२९° है। गरम जल के योग से उदविच्छेदित होकर यह एंटीमनिक ऐसिड देता है। कार्बनिक यौगिकों के क्लोरीनिकरण में इसका उपयोग होता है।

एंटीमनी ऑक्सिक्लोराइड, $SbOCl$ —इसका नाम "एलगारोथ (Algaroth) का चूर्ण" भी है। सत्रहवीं शताब्दी में एक व्यक्ति विट्टोरियो एलगारोट्टो ने इस पदार्थ का ओषधि-महत्त्व जाना था, अतः उसी के नाम पर इस चूर्ण का नाम पड़ा है। एंटीमनी त्रिक्लोराइड में इतना पानी छोड़ो कि पानी दूधिया हो जाय। अब इसमें ७ गुना पानी और मिला दो। ऐसा करने पर ऑक्सिक्लोराइड का अवक्षेप आवेगा।

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$

यह सफेद चूर्ण है जो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय है। यदि ऑक्सि-क्लोराइड में और अधिक पानी छोड़ें तो एक दूसरा ऑक्सिक्लोराइड, $Sb_4O_5Cl_2$, बनता है—

$$4SbCl_3 + 5H_2O \rightleftharpoons Sb_4O_5Cl_2 + 10HCl$$

और भी अधिक पानी छोड़ने पर अन्त में त्रिऑक्साइड मिलेगा।

एंटीमनी त्रिब्रोमाइड, $SbBr_3$—ब्रोमीन और एंटीमनी चूर्ण के योग होने पर गरमी और रोशनी दोनों निकलती हैं, और एंटीमनी त्रिब्रोमाइड बनता है। इसका ऊर्ध्वपात किया जा सकता है। इसके मणिभ नीरंग और जलग्राही होते हैं। पानी के योग से यह एंटीमनी ऑक्सिब्रोमाइड, $SbOBr$, देता है—

$$SbBr_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOBr + 2HBr$$

एंटीमनी त्रिआयोडाइड, SbI_3 —एंटीमनी और आयोडीन के योग से उग्र विस्फोटक प्रतिक्रिया होती है, और त्रिआयोडाइड के लाल रवे मिलते हैं। पानी के योग से यह ऑक्सिआयोडाइड, $SbOI$, देता है।

एंटीमनी सलफेट, $Sb_2(SO_4)_3$—एंटीमनी धातु या एंटीमनी त्रिऑक्सा-इड का सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर श्वेत चूर्ण एंटीमनी सलफेट का मिलता है। इसमें कुछ भास्मिक सलफेट भी मिला रहता है। यह क्षार सलफेटों के साथ द्विगुण लवण भी बनाता है।

टारटार एमेटिक, पोटैसियम एंटीमनिल टारट्रेट, $2K(SbO).C_4H_4O_6.H_2O$ —एंटीमनी ऑक्साइड, पानी, और पोटैसियम हाइड्रोजन टारट्रेट (क्रीम आव् टारटार) को साथ साथ उबालने पर यह बनता है।

$$2\begin{array}{l} CH(OH)COOK \\ | \\ CH(OH)COOH \end{array} + Sb_2O_3 = 2\begin{array}{l} CH(OH)COOK \\ | \\ CH(OH)COO(SbO) \end{array} + H_2O$$

इसमें जो SbO मूल है उसे "एंटीमनिल" (antimonyl) मूल कहते हैं जिसकी संयोज्यता १ है। टारटार एमेटिक का उपयोग वमन कराने में औषधियों में होता है। वर्णबन्धक (mordant) के रूप में भी यह काम आता है।

बिसमथ, Bi

[Bismuth]

बिसमथ धातु का थोड़ा बहुत परिज्ञान चौदहवीं शताब्दी में भी था पर इसका विशद अध्ययन १८ वीं शताब्दी में ही किया जा सका।

कभी कभी कुछ अयस्कों में बिसमथ मुक्त रूप में भी पाया जाता है, पर इसका मुख्य अयस्क बिसमथ ओके (bismuth ochre), $Bi_2 O_3$, और बिसमथिनाइट (bismuthinite), $Bi_2 S_3$, है। कुछ अयस्कों में यह सीसा, कोबल्ट, ताँबा या टेल्यूरियम के साथ संयुक्त भी पाया जाता है। बिसमटाइट, (bismuthite), $(BiO)_2 CO_3 . H_2 O$, से भी बहुधा बिसमथ धातु तैयार करते हैं। टेट्राडाइमाइट (tetradymite), $Bi_2 (Te, S)_3$, में टेल्यूरियम और बिसमथ का योग है।

बर्मा के टेनासेरिन प्रान्त में थोड़ा सा मुक्त बिसमथ, और बिसमथिनाइट भी पाया जाता है। टेवाय, मरगुई और एम्हर्स्ट इसके उल्लेखनीय केन्द्र हैं। टिन और टंग्सटन निकालने के बाद गौण रूप से यह बच रहता है। टेवाय प्रांत से सन् १६३७ में २४६ पौंड बिसमथ प्राप्त किया गया था।

धातुकर्म—(१) अयस्कों से मुक्त बिसमथ बहुधा द्रावण विधि (liquidation process) द्वारा तैयार किया जाता है। जिस शिला भाग में बिसमथ होता है उसे लोहे की ढालू रक्खी हुई नलियों में गरम करते हैं। बिसमथ का द्रवणांक २७१° है, अतः शीघ्र गल कर यह ढाल पर से नीचे बह आता है। यहाँ यह ठंढा कर लिया जाता है।

(२) यदि बिसमथ ओके ($Bi_2 O_3$) का प्रयोग करना हो तो अयस्क को मूषा में या क्षेपक भट्टी में कार्बन के साथ अपचित करते हैं—

$$Bi_2 O_3 + 3C = 2Bi + 3CO$$

इस प्रकार अशुद्ध बिसमथ मिल जाता है। इसे फिर नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ वाष्पीभूत करते हैं। विलयन में अब एलकोहल छोड़ते हैं। ऐसा करने पर अधिकांश बिसमथ क्लोराइड बन

कर अवक्षिप्त हो जाता है। निःस्यन्द ((filtrate) में जो बिसमथ क्लोराइड चला जाय उसे बहुत से पानी और अमोनिया के योग से ऑक्सिक्लोराइड बना कर अवक्षिप्त कर लेते हैं।

बिसमथ क्लोराइड और ऑक्सिक्लोराइड के अवक्षेप को पोटैसियम सायनाइड के साथ गलाते हैं। ऐसा करने पर अपचयन होता है और शुद्ध बिसमथ मिलता है।

(३) यदि बिसमथिनाइट अयस्क का प्रयोग किया जाय, तो पहले इसका जारण करते हैं—

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2$$

इसमें अब लोहा, कोयला और कोई द्रावक (flux) मिलाते हैं। ऐसा करने पर अपचयन द्वारा प्राप्त बिसमथ धातु तो नीचे बह आती है। निकेल-कोबल्ट आर्सेनाइड ऊपर रह जाते हैं।

(४) यदि बिसमटाइट खनिज, $(BiO)_2CO_3$, का प्रयोग किया जाय तो इसे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं।

$$(BiO)_2CO_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O + CO_2$$

इस विलयन में अब लोहे का छीजन छोड़ते हैं। ऐसा करने पर बिसमथ धातु काले चूर्ण के रूप में अवक्षिप्त हो जाती है—

$$2BiCl_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeCl_2$$

इस प्रकार प्राप्त बिसमथ का फिर शोधन कर लिया जाता है, जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है।

बिसमथ के गुण—यह धूसर-श्वेत रंग की धातु है। इसमें हलकी सी लाली भी होती है। यह बहुत शीघ्र रवों के रूप में प्राप्त होती है। मणिभ बनाने की विधि वही है जो एकानताक्ष गन्धक के मणिभों की। यह बहुत ही शीघ्र गलने वाली धातुओं में से एक है। इसका द्रवणांक २६४° और क्वथनांक १४२०° के लगभग है।

बिसमथ धातु भंगुर और बहुत कम तनाव सहने वाली है। इसका घनत्व काफी ऊँचा (९.८) है। इसकी सबसे अधिक विशेषता **प्रतिचुम्बकत्व** (diamagnetic) में है, अर्थात् चुंबक पास लाने पर खिंचती नहीं बल्कि दूर हट जाती है।

साधारण तापक्रम पर हवा का बिसमथ पर प्रभाव नहीं पड़ता, पर गरम करने पर यह हवा में जलता है, और पीला धुआँ Bi_2O_3 का बनता है।

यह धातु क्लोरीन में भी जलती है, और बिसमथ का क्लोराइड, $BiCl_3$, बनता है। इसी प्रकार अन्य हैलोजनों के योग से अन्य हैलाइड, $BiBr_3$, BiF_3, आदि बनते हैं। गन्धक के साथ गलाने पर यह बिसमथ सलफाइड देती है।

साधारण हलके अम्लों का बिसमथ पर प्रभाव नहीं पड़ता। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से भी प्रतिक्रिया नहीं होती। पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के योग से बिसमथ नाइट्रेट बनता है—

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 2H_2O + NO$$

इसी प्रकार सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ बिसमथ सलफेट, $Bi_2(SO_4)_3$, बनता है और सलफर द्विऑक्साइड गैस निकलती है।

शीघ्र गलनशील मिश्रधातुयें बिसमथ के योग से बनायी जाती हैं। जैसे वुड-धातु (Wood metal) में ४ भाग बिसमथ, २ भाग सीसा, १ भाग वंग, और १ भाग कैडमियम है। यह मिश्रधातु ६५° पर ही गल जाती है। बिसमथ, वंग और सीसे से बनी मिश्रधातु टांका लगाने (सोल्डर) के काम आती है।

बिसमथ हाइड्राइड, BiH_3 —यह अत्यधिक अस्थायी गैस है। मेगनीशियम और बिसमथ से बनी मिश्रधातु पर ऐसिडों की प्रतिक्रिया करने पर यह बनती है। यदि इस मिश्रधातु को मार्श-परीक्षण वाले उपकरण में रख कर ऐसिडों से प्रतिकृत करें और नली को किसी स्थल पर गरम करें, तो बिसमथ का काला वलय नली में बन जायगा जिसका अभिप्राय यह है कि आर्सीन या स्टिबीन के समान कोई हाइड्राइड बिसमथ का भी बना है। बिसमथ के रेडियमधर्मा समस्थानिकों (Th-C, या Ra-C) को मेगनीशियम से मिश्रित करके ऐसिडों के योग से जो गैस निकली वह रेडियमधर्मा थी, अर्थात् इस गैस में बिसमथ था। इस प्रकार बिसमथ हाइड्राइड बनने की संभावना निश्चित है। यह स्पष्टतः बड़ी स्थायी गैस है।

बिसमथ ऑक्साइड—बिसमथ के चार ऑक्साइड पाये जाते हैं—

बिसमथ एकौक्साइड, BiO अथवा Bi_2O_2 (द्विऑक्साइड)
बिसमथ त्रिऑक्साइड, Bi_2O_3
बिसमथ चतुःऑक्साइड, Bi_2O_4 या BiO_2
बिसमथ पंचौक्साइड, Bi_2O_5

इनमें से Bi_2O_3 भास्मिक है, BiO कम भास्मिक और शेष दोनों अम्ल हैं।

बिसमथ एकौक्साइड, BiO या Bi_2O_2 —बिसमथ भास्मिक ऑक्ज़लेट को गरम करने पर यह बनता है—

$$\begin{matrix} COOBiO \\ | \\ COOBiO \end{matrix} \rightarrow 2CO_2 + 2BiO$$

बिसमथ त्रिऑक्साइड और कार्बन एकौक्साइड के योग से भी यह यह बनता है—

$$Bi_2O_3 + CO = 2BiO + CO_2$$

बिसमथ त्रिऑक्साइड को कॉस्टिक सोडा के विलयन में छितरा कर स्टैनस क्लोराइड का क्षारीय विलयन डालने पर जो काला चूर्ण मिलता है वह इसी BiO का संभवतः है। (बिसमथ का परीक्षण इस आधार पर करते हैं।)

बिसमथ एकौक्साइड को बिसमथ और बिसमथ त्रिऑक्साइड का मिश्रण माना जा सकता है। यह गरम करने पर त्रिऑक्साइड में परिणत हो जाता।

बिसमथ त्रिऑक्साइड, Bi_2O_3 —यह बिसमथ ओकर (ocore) के रूप में अयस्कों में पाया जाता है। बिसमथ हाइड्रौक्साइड, BiO (OH) या बिसमथ नाइट्रेट को गरम करने पर भी मिलता है—

$$4BiONO_3 = 2Bi_2O_3 + 4NO_2 + O_2$$

$$BiOOH = Bi_2O_3 + H_2O$$

बिसमथ धातु को हवा में जलाने पर भी यह मिलता है। यह पीत-श्वेत चूर्ण है जो ८२०° पर गलता है। यह कार्बन या हाइड्रोजन के योग से शीघ्र अपचित होकर बिसमथ धातु देता है।

बिसमथ त्रिऑक्साइड के पीत-श्वेत चूर्ण को यदि ७०४° तक गरम किया जाय तो हरित-पीत रंग का दूसरे रूपान्तर का त्रिऑक्साइड मिलता है। मूषा में साधारण त्रिऑक्साइड को गला कर ठंढा करने से पीले रंग की सुइयों ऐसे मणिभ मिलते हैं। यह त्रिऑक्साइड का तीसरा रूपान्तर है।

अन्य ऑक्साइड (जैसे Cr_2O_3 आदि) के साथ मिला कर बिसमथ ऑक्साइड का उपयोग काँच को रंगने में होता है।

बिसमथ चतुःऑक्साइड बिसमथ त्रिऑक्साइड को कास्टिक सोडा के विलयन में छितरा कर यदि क्लोरीन या ऐसे ही किसी दूसरे उपचायक रस का योग किया जाय तो चतुःऑक्साइड बनता है—

$$Bi_2O_3 + Cl_2 + 2KOH = Bi_2O_4 + 2KCl + H_2O$$

$$Bi_2O_3 + 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = Bi_2O_4 + 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O$$

यह भूरे रंग का चूर्ण है। गरम करने पर यह ऑक्सीजन दे देता है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बिसमथ त्रिक्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$Bi_2O_4 + 8HCl = 2BiCl_3 + 4H_2O + Cl_2$$

बिसमथ पंचौक्साइड, Bi_2O_5—यदि बिसमथ त्रिऑक्साइड को उबलते कास्टिक पोटाश में छितरा कर देर तक क्लोरीन के प्रवाह में रक्खा जाय तो पोटैसियम बिसमथेट, $KBiO_3$, का लाल अवक्षेप आवेगा—

$$Bi_2O_3 + 2Cl_2 + 6KOH = 2KBiO_3 + 4KCl + 3H_2O$$

इस अवक्षेप को यदि हलके नाइट्रिक ऐसिड द्वारा प्रतिकृत करें तो मेटाबिसमथिक ऐसिड, $HBiO_3$, बनता है जिसे गरम करने पर भूरा चूर्ण प्राप्त होता है, जो बिसमथ पंचौक्साइड का है—

$$2HBiO_3 = H_2O + Bi_2O_5$$

बिसमथेट प्रबल उपचायक पदार्थ हैं—

$$Bi_2O_5 \rightarrow Bi_2O_3 + 2O$$

ये सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से क्लोरीन देते हैं—

$$Bi_2O_5 + 10HCl = 2BiCl_3 + 5H_2O + 2Cl_2$$

और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से ऑक्सीजन देते हैं—

$$Bi_2O_5 + 3H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3H_2O + O_2$$

मैंगनीज लवण पोटैसियम बिसमथेट के साथ गरम किये जाने पर मैंगनेट बन जाते हैं। मैंगनीज़ का इस विधि से अनुमापन हो सकता है—

$$2KBiO_3 + H_2O = Bi_2O_3 + 2KOH + 2O \quad \times 3$$

$$MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KCl \quad \times 3$$

$$Mn(OH)_2 + 2O + 2KOH = K_2MnO_4 + 2H_2O \times 3$$

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MuO_2 + 4KOH$$

$$6KBiO_3 + 3MnCl_2 + 2KOH = 3Bi_2O_3 + 6KCl + 2KMnO_4 + MnO_2 + H_2O$$

बिसमथ सलफाइड, Bi_2S_3 --बिसमथिनाइट (या बिसमथ ग्लांस) अयस्क बिसमथ सलफाइड है। बिसमथ लवण के विलयन में हाइड्रोजन सलफइड प्रवाहित करने पर बिसमथ सलफाइड का काला अवक्षेप आता है। इसके लक्षण आर्सेनिक या एण्टीमनी सलफाइड के समान आम्ल नहीं हैं अतः यह अमोनियम सलफाइड या कास्टिक सोडा के विलयन में नहीं घुलता।

$$2BiCl_3 + 3H_2S = Bi_2S_3 + 6HCl$$

बिसमथ सलफाइड का अवक्षेप गरम हलके नाइट्रिक ऐसिड में विलेय है। यह सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में कुछ घुलता है।

सान्द्र पोटैसियम सलफाइड विलयन, K_2S, में घुल कर **पोटैसियम थायोबिसमथाइट,** $KBiS_2$, बनता है। सोडियम सलफाइड और बिसमथ सलफाइड को साथ साथ गलाने पर भी सोडियम थायोबिसमथाइट, $NaBiS_2$, बनता है।

$$Na_2S + Bi_2S_3 = 2NaBiS_2$$

बिसमथ क्लोराइड, $BiCl_3$ —बिसमथ के ऊपर अच्छी तरह क्लोरीन प्रवाहित करने पर बिसमथ क्लोराइड बनता है। बिसमथ कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से भी बनता है।

$$Bi_2(CO_3)_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O + 3CO_2$$

$$2Bi + 3Cl_2 = 2BiCl_3$$

बिसमथ क्लोराइड नरम, श्वेत रवेदार पदार्थ है जिसका द्रवणांक २२७° और क्वथनांक ४२८° है। अधिक पानी के योग से यह उदविच्छेदित होकर **बिसमथ ऑक्सिक्लोराइड** का हलका सफेद अवक्षेप देता है—

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है।

बिसमथ नाइट्रेट और नमक के विलयन से भी बिसमथ ऑक्सिक्लोराइड बनता है—

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaCl + H_2O = BiOCl + 3NaNO_3 + 2HCl$$

ऑक्सिक्लोराइड धूप के संपर्क में धूसर रंग का हो जाता है।

बिसमथ को अम्लराज में घोलने पर विलयन में से $BiCl_3 . H_2O$ के रवे प्राप्त होते हैं।

यदि बिसमथ क्लोराइड को गरम सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय, और विलयन को ठंढा किया जाय तो इसमें से **क्लोरो बिसमथस ऐसिड**, H_2BiCl_5, के रवे मिलेंगे—

$$BiCl_3 + 2HCl = H_2BiCl_5$$

इसी प्रकार $HBiCl_4$, HBi_2Cl_7 आदि द्विगुण या संकीर्ण यौगिक भी बनाये गये हैं।

बिसमथ द्विक्लोराइड, $BiCl_2$ —यह BiO ऑक्साइड का लवण है। साधारण बिसमथ क्लोराइड को बिसमथ के साथ गरम करने पर बनता है। बिसमथ और कैलोमल के योग से भी २५०° पर बनता है।

$$Bi + Hg_2Cl_2 = BiCl_2 + 2Hg$$

यह काला पदार्थ है जो पानी के योग से विभक्त हो जाता है।

$$3BiCl_2 + 2H_2O = 2BiOCl + Bi + 4HCl$$

बिसमथ त्रिब्रोमाइड, $BiBr_3$ —यह ब्रोमीन और बिसमथ के योग से बनता है—

$$2Bi + 3Br_2 = 2BiBr_3$$

यह सुनहले रंग का होता है। पानी के योग से यह भी ऑक्सिब्रोमाइड, $BiOBr$, देता है।

बिसमथ त्रिआयोडाइड, BiI_3—यदि स्टैनस क्लोराइड के विलयन में आयोडीन घोला जाय और विलयन को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से संतृप्त कर लिया जाय, और फिर बिसमथ ऑक्साइड इस विलयन में मिलाया जाय तो बिसमथ त्रिआयोडाइड का काला चूर्ण मिलता है। यह पानी के योग से धीरे-धीरे विभक्त होकर **ऑक्सिआयोडाइड**, $BiOI$, देता है।

बिसमथ आयोडाइड हाइड्रोआयोडिक ऐसिड में घुल कर **आयोडो-बिसमथस ऐसिड**, $HBiI_4 \cdot 4H_2O$, देता है। इसी प्रकार क्षार आयोडाइड के विलयन में घुल कर लाल मणिभीय पदार्थ, $KBiI_4$, देता है।

$$KI + BiI_3 = KBiI_4$$

बिसमथ फ्लोराइड, BiF_3 —बिसमथ ऑक्साइड, Bi_2O_3, क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर बनता है—

$$Bi_2O_3 + 6HF = 2BiF_3 + 3H_2O$$

यदि ऑक्साइड बहुत लिया जायगा, तो केवल ऑक्सिफ्लोराइड, $BiOF$, बनेगा। बिसमथ फ्लोराइड श्वेत चूर्ण है।

बिसमथ कार्बोनेट, $(BiO)_2CO_3 . H_2O$—(सब-कार्बोनेट या बिसमथिल कार्बोनेट)—पंचम समूह के इस वर्ग के तत्त्वों का यह अकेला कार्बोनेट ज्ञात है। बिसमथ नाइट्रेट और अमोनियम कार्बोनेट के योग से इसका अवक्षेप आता है—

$$2BiONO_3 + (NH_4)_2CO_3 = (BiO)_2CO_3 + 2NH_4NO_3$$

१००° तक गरम करने पर इसका पानी अलग हो जाता है।

बिसमथ नाइट्रेट, $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$—यह बिसमथ और गरम २०% नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से अथवा बिसमथ ऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के योग से बनता है।

$$Bi_2O_3 + 6HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 3H_2O$$

पानी के योग से बिसमथ नाइट्रेट भास्मिक नाइट्रेट या "सबनाइट्रेट" बन जाता है—

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2NO_3 + 2HNO_3$$
$$= (Bi.O)NO_3 + H_2O + 2HNO_3$$

इसे यदि पानी से बराबर धोवें, तो अन्त में बिसमथ **हाइड्रौक्साइड,** $Bi(OH)_3$, रह जायगा। एक समय था, जब कि बिसमथ नाइट्रेट का उपयोग मुँह पर लगाये जाने वाले पाउडरों में किया जाता था।

बिसमथ सलफेट, $Bi_2(SO_4)_3$ —यह बिसमथ और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड को साथ साथ गरम करने पर बनता है –

$$2Bi + 3H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 6H$$
$$H_2SO_4 + 2H = 2H_2O + SO_2 \quad \times 3$$

$$2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3SO_2$$

यह सलफेट पानी के योग से **भास्मिक सलफेट,** $Bi_2(OH)_4SO_4$, देता है, जो अविलेय है—

$$Bi_2(SO_4)_3 + 4H_2O = Bi_2(OH)_4SO_4 \downarrow + 2H_2SO_4$$

यह गरम किये जाने पर **बिसमथिल सलफेट,** $(BiO)_2SO_4$, में परिणत हो जाता है—

$$Bi_2(OH)_4SO_4 = (BiO)_2SO_4 + 2H_2O$$

बिसमथ सलफेट पोटैसियम सलफेट के साथ एक द्विगुण लवण $BiK(SO_4)_2$ बनता है—

$$Bi_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = 2BiK(SO_4)_2$$

सोडियम बिसमथ थायोसलफेट, $Na_3Bi(S_2O_3)_3$ —यदि बिसमथ लवण के विलयन में हाइपो का विलयन छोड़ा जाय, तो जो स्वच्छ विलयन बनता है, वह आयोडीन के साथ प्रतिक्रिया नहीं देता। यह सोडियम बिसमथ थायोसलफेट है।

पोटैसियम लवण और एलकोहल के योग से पीला अविलेय अवक्षेप, $2K_3Bi(S_2O_3)_3 . H_2O$, आ जाता है।

बिसमथ फॉसफेट, $BiPO_4$—यह बिसमथ लवण और सोडियम फॉसफेट के योग से बनता है—

$$BiCl_3 + Na_2HPO_4 = BiPO_4 + 2NaCl + HCl$$

बिसमथ ऑक्साइड Bi_2O_3, और फॉसफोरस पेन्टॉक्साइड को साथ गलाने पर काँच का सा बिसमथ मेटाफॉसफेट, $Bi(PO_3)_3$, बनता है।

वेनेडियम, V

[Vanadium]

सन् १८०१ में मेक्सिको के खनिजवेत्ता डेल रिओ (Del Rio) ने सीसे के अयस्क में एक तत्त्व का पता लगाया जिसके लवण ऐसिडों के साथ गरम किये जाने पर लाल पड़ जाते थे। इसका नाम उसने इरिथ्रोनियम रक्खा। सन् १८३० में स्वेडन के लोह अयस्क में सेफस्ट्रोम (Sefstrom) को एक नयी धातु मिली जिसका नाम उसने वेनेडिस देवता के नाम पर वेनेडियम रक्खा। बाद को पता चला कि इरिथ्रोनियम और वेनेडियम दोनों एक ही तत्त्व हैं। रॉस्को (Roscoe) ने सिद्ध किया कि यह तत्त्व नाइट्रोजन-फॉसफोरस समूह का है। इसके क्लोराइड, $VOCl_3$, में उसी प्रकार ऑक्सीजन है जैसा कि $POCl_3$ में।

प्रकृति में वेनेडियम बहुधा वेनेडेट के रूप में पाया जाता है जैसे **वेनेडिनाइट** अयस्क (vanadinite), $3Pb_3(VO_4)_2 . PbCl_2$; **कार्नोटाइट** (carnotite), $K_2O . 2U_2O_3 . V_2O_5 . 3H_2O$। **वेनेडियम के लिये संसार का सबसे मुख्य केन्द्र पेरु में है।**

धातुकर्म—कार्नोटाइट को सोडियम कार्बोनेट से गलाते हैं। इस प्रकार सोडियम यूरेनिलकार्बोनेट और सोडियम वेनेडेट बन जाते हैं जो विलेय हैं। विलयन को गरम करने पर यूरेनिल लवण अवक्षिप्त हो जाता है। निःस्यन्द में सोडियम वेनेडेट रहता है। सोडियम वेनेडेट में सान्द्र ऐसिड डालने पर वेनेडियम पंचौक्साइड, V_2O_5, का लाल अवक्षेप आता है। यह पंचौक्साइड मिश-मेटेल ("धातु मिश्र" जो सीरियम, लैनथेनम, प्रेसिओडीमियम आदि धातुओं का मिश्रण होता है) के साथ ऐल्यूमिनो-तापन विधि द्वारा तपाये जाने पर वेनेडियम धातु देता है—

$$3V_2O_5 + १० \text{ ध} = 6V + ५ \text{ ध}_2O_3$$

धातु के गुण—यह धूसर-श्वेत रंग की बहुत कठोर धातु है। इसकी कठोरता कार्बन आदि अशुद्धियों की मात्रा पर निर्भर है। वेनेडियम बिजली का अच्छा चालक है। ऑक्सीजन में यह चमक के साथ जलता है। हवा में गरम किये जाने पर यह रङ्ग बदलता रहता है क्योंकि क्रमशः कई ऑक्साइड, V_2O (भूरा), V_2O_2 (धूसर), V_2O_3 (काला), V_2O_4 (नीला) और अन्त में V_2O_5 (नारङ्गी-लाल) बनते हैं। क्लोरीन में जलकर यह VCl_4 देता है। ऊँचे तापक्रमों पर नाइट्रोजन के साथ नाइट्राइड VN, और कार्बन के साथ VC भी देता है।

वेनेडियम हाइड्रोक्लोरिक या हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में नहीं घुलता, पर नाइट्रिक ऐसिड, हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में विलेय है। क्षारों के साथ गलाये जाने पर वेनेडेट देता है।

यौगिक—वेनेडियम धातु और अधातु दोनों की तरह व्यवहार करता है। इसकी कई संयोज्यतायें हैं, और अनेक तरह के संकीर्ण यौगिक भी बनाता है। इसके कई ऑक्साइडों का उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। ऊँचे ऑक्साइड पोटैसियम के योग से V_2O_2 देते हैं। पंचौक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर त्रिऑक्साइड V_2O_3 बनता है। पंचौक्साइड को ऑक्जेलिक ऐसिड या गन्धक द्विऑक्साइड के साथ गरम करने पर वेनेडियम चतुःऑक्साइड, V_2O_4, बनता है—

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 = V_2O_4 + H_2O + 2CO_2$$

यह ऑक्साइड क्षारों के योग से हाइपोवेनेडेट, $Na_2V_4O_9$, देता है, और ऐसिडों के योग से वेनेडिल लवण जैसे $VOCl_2$ भी देता है।

वेनेडियम यौगिकों का अन्तिम उपचित पदार्थ V_2O_5 है। वेनेडेट-(जैसे अमोनियम मेटावेनेडेट, NH_4VO_3 , में सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालने पर जो लाल अवक्षेप आता है, वह इस पंचौक्साइड, V_2O_5, का ही है। यह श्लेष या कोलायडीय विलयन भी देता है। यह पंचौक्साइड क्षारों के योग से वेनेडेट देता है, जो ऑर्थो (Na_3VO_4); मेटा ($NaVO_3$) और पायरो ($Na_4V_2O_7$), तीनों प्रकार के होते हैं।

वेनेडियम को क्लोरीन में गरम करने पर वेनेडियम चतुष्क्लोराइड, VCl_4, बनता है। यह भूरा सा द्रव है जिसका क्वथनांक १५४° है। गरम करने पर यह त्रिक्लोराइड, VCl_3 , देता है। त्रिक्लोराइड और द्विक्लोराइड, VCl_2 , दोनों अवकारक पदार्थ हैं। पंचक्लोराइड तो नहीं बनता पर वेनेडिल क्लोराइड, $VOCl_3$, क्लोरीन और त्रिऔक्साइड, V_2O_3, के योग से बनता है। इस पीले द्रव का क्वथनांक १२७° है। कई वेनेडियम सलफेट जैसे VSO_4 , $V_2(SO_4)_3$ और $VOSO_4$ ज्ञात हैं।

कोलम्बियम, Cb या नायोबियम, Nb

[Columbium or Niobium]

सन् १८०१ में हैचेट (Hatchett) ने कोलम्बाइट अयस्क में से एक धातु निकाली जिसका नाम उसने कोलम्बियम रक्खा। १८४४ में रोज़ (Roze) ने देखा कि कुछ कोलम्बाइटों में से दो विभिन्न ऐसिड मिलते हैं। एक ऐसिड तो वह है जिसके तत्व का अन्वेषण १८०२ में एकबर्ग (Ekeberg) ने स्वेडन में किया था और टेंटेलम नाम दिया था। क्योंकि टेंटलस देवता की लड़की का नाम नायोब (Niobe) था, इसलिये रोज़ ने एक ऐसिड को टेंटेलिक ऐसिड और दूसरे को नायोबिक ऐसिड नाम दिया। कोलम्बियम और नायोबियम एक ही तत्व के दो नाम हैं। यूरोप में नायोबियम नाम का प्रचार है, और अमरीका में कोलम्बियम का।

धातुकर्म—कोलम्बियम और टेंटेलम दोनों बहुधा साथ साथ पाये जाते हैं। कोलम्बाइट (columbite) और टेंटेलाइट (tantalite) दोनों $Fe(CbO_3)_2$ और $Fe(TaO_3)_2$ के मिश्रण हैं। पहले में ८३% कोलम्बियम ऑक्साइड, Cb_2O_5, होता है और दूसरे में ८६% Ta_2O_5 होता है। अयस्क में से टेंटेलम और कोलम्बियम दोनों को साथ साथ प्राप्त करते

हैं। मिश्रित अयस्क को पहले कास्टिक सोडा के साथ गला कर सोडियम टैंटेलेट और सोडियम कोलम्बेट बनाते हैं। ये ऐसिड के योग से फिर Cb_2O_5 और $Ta_2 O_5$ का मिश्रण देते हैं। इन्हें फिर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं, और विलयन में पोटैसियम फ्लोराइड डालते हैं। ऐसा करने पर $K_2 TaF_7$ और $K_2 CbOF_5$ मिलते हैं। पहले का नाम पोटैसियम फ्लोटैंटेलेट है जो ठंडे पानी में १/१५० भाग विलेय है, और दूसरे का नाम पोटैसियम कोलम्बियम ऑक्सिफ्लोराइड है जो १/१२ भाग विलेय है। इस प्रकार आंशिक मणिभीकरण द्वारा दोनों को अलग-अलग कर लेते हैं।

इन्हें फिर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से गरम करने पर टैंटेलम पंचौक्साइड और कोलम्बियम पंचौक्साइड प्राप्त होते हैं।

$$Fe(CbO_3)_2 + 2NaOH = Fe(OH) + 2NaCbO_3$$

$$2NaCbO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + Cb_2O_5$$

$$Cb\ O_5 + 6HF = 2CbOF_3 + 3H\ O$$

$$CbOF_3 + 2KF = K_2CbOF_5$$

$$2K_2CbOF_5 + 4H_2SO_4 + 3H_2O = 4KHSO_4 + Cb_2O_5 + 10HF$$

कोलम्बियम पंचौक्साइड को ऐल्यूमिनो-तापन विधि से मिश-मेटेल के साथ गरम करके कोलम्बियम धातु मिलती है—

$$3Cb_2O_5 + 10\text{घ} = 6Cb + 5\text{घ}_2O_3$$

धातु के गुण—यह श्वेत धातु है। लोहे की तरह कठोर है, पर जल्दी गल जाती है। यह घनवर्धनीय और तन्य है। गरम करने पर हवा में यह ऑक्साइड बनती है। ४००° के निकट के तापक्रम पर यह जल कर $Cb_2 O_5$ बनाती है। रक्तताप पर यह पानी को भी विभक्त कर देती है। अमोनिया को भी रक्तताप पर विभक्त करके नाइट्राइड, $Cb_2 N_5$, देती है। २००° पर क्लोरीन के योग से $CbCl_5$ बनता है; और अधिक ऊँचे तापक्रम पर ब्रोमीन के साथ $CbBr_5$ बनता है। १३००° पर आयोडीन के साथ CbI_5, Cb_2-I_5 या Cb_6I_{14} बनते हैं। अशुद्ध धातु ही ऐसिडों के साथ प्रतिक्रिया करती है। यह हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में धीरे धीरे घुलती है।

यौगिक—पंचौक्साइड, $Cb_2 O_5$, का उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। यह इसका परम स्थायी ऑक्साइड है। यह अगलनीय श्वेत चूर्ण है। क्षारों के साथ गलाने पर यह **कोलम्बेट** देता है जो ऑर्थो, पायरो और मेटा (K_3CbO_4, $K_4Cb_2 O_7$ और $KCbO_3$) तीनों पाये गये हैं। पंचौक्साइड

को हाइड्रोजन प्रवाह में २५००° तक गरम करने पर CbO बनता है। Cb_2O_5 को मेगनीशियम चूर्ण के साथ १५००° पर अपचयन करने पर Cb_2O_3 बनता है। गन्धक के योग से कोलम्बियम धातु सलफाइड CbS, Cb_2S_3 और $CbOS_3$ भी देती है। इसका कार्बाइड, CbC, भी ज्ञात है जिसका द्रवणांक ३५००° है।

टैंटेलम, Ta

[Tantalum]

इसका इतिहास तो कोलम्बियम के साथ दिया जा चुका है। इसका अयस्क टैंटेलाइट फेरस टैंटेलेट, $Fe(TaO_3)_2$, है। अयस्क में से इसे पृथक् करने की विधि कोलम्बियम के साथ दी जा चुकी है। प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार हैं।

$$Fe(TaO_3)_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + 2NaTaO_3$$

$$2NaTaO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + Ta_2O_5$$

$$Ta_2O_5 + 10HF = 2TaF_5 + 5H_2O$$

$$TaF_5 + 2KF = K_2TaF_7$$

$$2K_2TaF_7 + 4H_2SO_4 + 5H_2O = 4KHSO_4 + Ta_2O_5 + 14HF$$

$$3Ta_2O_5 + 10\text{ध} = 6Ta + 5\,\text{ध}_2O_3$$

अथवा

$$K_2TaF_7 + 5Na = Ta + 2KF + 5NaF$$

धातु के गुण—यह श्वेत-धूसर रङ्ग की धातु है जो बहुत ही कठोर है बिजली के बल्बों में पहले इसके तार का उपयोग भी होता था क्योंकि इसका द्रवणांक बहुत ऊँचा (२८००° के निकट) है। यह ६००° पर ऑक्सीजन में जल कर पंच ऑक्साइड, TaO_5, देता है जो श्वेत अगलनीय चूर्ण है। यह ऑक्साइड हाइड्रोजन से भी अपचित नहीं होता।

टैंटेलम धातु क्लोरीन में जल कर पंचक्लोराइड, $TaCl_5$, बनती है। यह पंचक्लोराइड पंचौक्साइड और कार्बन के मिश्रण को क्लोरीन के प्रवाह में गरम करके भी बनाया जा सकता है—

$$Ta_2O_5 + 5C + 5Cl_2 = 2TaCl_5 + 5CO$$

टैंटेलम धातु फ्लोरीन के योग से टैंटेलम फ्लोराइड, TaF_5, देती है। यह पंच फ्लोराइड पंचक्लोराइड और ठंढे शुष्क HF के योग से भी बनता है।

$$TaCl_5 + 5HF = TaF_5 + 5HCl$$

पंचफ्लोराइड के नीरङ्ग जलग्राही रवे ९६·८° पर गलते हैं।

टेंटेलम और ब्रोमीन के योग से २६०° पर $TaBr_5$ बनता है जिसके पीले पत्रों का द्रवणांक २४०° है।

टेंटेलम आयोडीन से नहीं संयुक्त होता, पर $TaBr_5$ और HI के योग से TaI_5 बनता है।

२००° के नीचे टेंटेलम पर ऐसिडों का प्रभाव नहीं पड़ता। हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का प्रभाव इस पर शीघ्र पड़ता है। अम्लराज के साथ गरम करने पर कोई असर नहीं होता। क्षारों या क्षार नाइट्रेटों के साथ गलाने पर यह टेंटेलेट जैसे $NaTaO_3$ देता है। टेंटेलम क्लोराइड और पानी के योग से टेंटेलिक ऐसिड, $HTaO_3$, का अवक्षेप आता है जिसे सजल-पंचौक्साइड समझना चाहिये—

$$Ta_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 2HTaO_3$$

टेंटेलम क्लोराइड और अमोनिया के योग से टेंटेलम नाइट्राइड, Ta_3N_5, बनता है जो लाल चूर्ण है। यह श्वेत ताप पर काले चूर्ण, TaN, में परिणत हो जाता है।

ऊँचे तापक्रम पर टेंटेलम पंचौक्साइड को हाइड्रोजन और कार्बन द्विसलफाइड के साथ गरम करने पर द्विसलफाइड, TaS_2, बनता है। यह काला चमकदार चूर्ण है।

टेंटलम पंचौक्साइड को मेगनीशियम के साथ ऊँचे तापक्रम पर गरम करने पर टेंटेलम द्विऑक्साइड, TaO_2, भी बनता है। यह भूरा सा चूर्ण है जो अम्लों में नहीं घुलता पर गले हुये कास्टिक पोटाश में घुल कर पोटैसियम टेंटेलेट देता है।

प्रश्न

१. आर्सेनिक प्रकृति में किस रूप में पाया जाता है? शुद्ध ऑक्साइड और तत्व कैसे प्राप्त करते हैं?

२. फॉसफोरस, आर्सेनिक, एण्टीमनी, और नाइट्रोजन के हाइड्राइडों की तुलना करो।

३. आर्सीन कैसे बनाते हैं? इसके अपचायक गुणों के उदाहरण दो।

४. आर्सीनियस सलफाइड के साथ होने वाली वे प्रतिक्रियायें दो, जिनमें यह पीले अमोनियम सलफाइड और कास्टिक सोडा में घुलता है।
५. मार्श-बर्जीलियस परीक्षण क्या है ? एण्टीमनी और आर्सेनिक के कलंकों में क्या अन्तर है ?
६. आर्सेनिक के हेलाइड कैसे बनते हैं ? इनका सूक्ष्म विवरण दो।
७. एण्टीमनी धातु प्रकृति में किस रूप में मिलता है ? इस अयस्क से धातु कैसे तैयार करेंगे ?
८. एण्टीमनी की कुछ उपयोगी मिश्रधातुओं का वर्णन दो।
९. आर्सेनिक और एण्टीमनी दोनों के लवणों के मिश्रण को कैसे पहिचानोगे ?
१०. एण्टीमनी और बिसमथ के क्लोराइडों की तुलना करो।
११. बिसमथ प्रकृति में किस रूप में मिलता है ? इसके कुछ लवण दो।

अध्याय १६

षष्ठ समूह के तत्त्व (१)—ऑक्सीजन

आवर्त्त संविभाग के छठे समूह में तत्त्वों का क्रम निम्न प्रकार है—

$$O - S \begin{cases} Cr — Mo — W — U & \text{क—उपसमूह} \\ — Se — Te — Po & \text{ख—उपसमूह} \end{cases}$$

इनमें से ऑक्सीजन गैस है, गन्धक ठोस अधातु है। गन्धक के बाद शाखायें आरम्भ होती हैं। एक शाखा में सेलीनियम और टेल्यूरियम एवं पोलोनियम हैं। गन्धक की समानता सेलीनियम और टेल्यूरियम से बहुत है। टेल्यूरियम उपधातु है, और धातु के गुण पोलोनियम में स्पष्ट हो जाते हैं।

क-उपसमूह के तत्त्व, क्रोमियम, मॉलिबडीनम, टंगस्टन और यूरेनियम में धातुता अधिक है, पर क्रोमेट, मॉलिबडेट, टंगस्टेट और यूरेनेट आदि लवण सलफेट से मिलते जुलते हैं। ऑक्सीजन की संयोज्यता मुख्यतः २ और कभी कभी ४ है। गन्धक की २, ४ और ६ है। क्रोमियम लवणों में क्रोमिक में संयोज्यता ३, और क्रोमस में २, पर क्रोमेटों में ४ है। मॉलिबडीनम, टंगस्टन और यूरेनियम के अनेक ऑक्साइड विभिन्न संयोज्यताओं के पाये जाते हैं। सेलीनियम और टेल्यूरियम की संयोज्यतायें गन्धक की सी हैं।

तत्त्वों के भौतिक गुण—अगले पृष्ठ पर सारणी में छठे समूह के सब तत्त्वों के भौतिक गुण दिये गये हैं।

सारणी को देखने से स्पष्ट है कि जैसे जैसे परमाणुभार बढ़ता है, प्रत्येक उपसमूह में घनत्व, द्रवणांक और क्वथनांक भी बढ़ते जाते हैं। पर आपेक्षिक ताप क्रमशः कम होता जाता है।

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु-भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
८	ऑक्सीजन	O	१६·००	०·००१४३	−२·१६० १२ मि. मि.	−१८३°	०·२२१ (स्थिर दाब पर)
१६	गन्धक	S	३२·०६	१·९६–२·०६	११४·५	४४४·५	—
	ख–उपसमूह						
३४	सेलीनियम	Se	७८·९६	४·२८–४·८०	२००° के निकट	६९०°	
५२	टेल्यूरियम	Te	१२७·६१	६·३१	४५२°	१३९०°	
८४	पोलोनियम	Po	२१०				
	क–उपसमूह						
२४	क्रोमियम	Cr	५२·०१	६·९२	१६१५°	२२००°	०·१०८०
४२	मॉलिबडीनम	Mo	९६·०	८·६	२५००°	३५६०°?	०·०७२
७४	टंगस्टन	W	१८४·०	१९·०	३४००°	४८३०°	०·०३४
९२	यूरेनियम	U	२३८·०	१८·७	१८५०°	....	....

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—हम इस समूह के सभी ९ तत्त्वों के ऋणाणु-उपक्रम देते हैं—

O—ऑक्सीजन (८)—१s^{२}. २s^{२}. २p^{४}.

S—गन्धक (१६)—१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{४}.

Se—सेलीनियम (३४)—१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{४}.

Te—टेल्यूरियम (५२)—१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ५s^{२}. ५p^{४}.

Po—पोलोनियम (८४)—१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ४f^{१४}. ५s^{२}. ५p^{६}. ५d^{१०}. ६s^{२}. ६p^{४}.

Cr—क्रोमियम (२४)—१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{५}. ४s^{१}.

Mo—मॉलिबडीनम (४२)—१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{५}. ५s^{१}.

W—टंगस्टन (७४)—१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ४f^{१४}. ५s^{२}. ५p^{६}. ५d^{४}. ६s^{२}.

U—यूरेनियम (९२)—१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ४f^{१४}. ५s^{२}. ५p^{६}. ५d^{१०}. ६s^{२}. ६p^{६}. ६d^{४}. ७s^{२}.

इस उपक्रम से यह स्पष्ट है कि आक्सीजन, गन्धक, सेलीनियम और टेल्यूरियम के बाह्यतम कक्ष में ६ ऋणाणु $s^2 p^4$ स्थिति के हैं। क्योंकि p—उपकक्ष में अधिक से अधिक ६ ऋणाणु आ सकते हैं, अतः इन तत्त्वों की संयोज्यता ६ − ४ = २ है।

क्रोमियम, मॉलिबडीनम, टंगसटन और यूरेनियम के बाह्यतम उपकक्ष में स्थिति s^1 या s^2 है। इसके पहले के उपकक्ष में $s^2 p^6 d^5$, अथवा $s^2 p^6 d^4$ स्थिति है इसलिये इनके कई प्रकार के ऑक्साइड होते हैं, जिनकी संयोज्यतायें भी अनेक हैं।

इस अध्याय में हम केवल ऑक्सीजन और ओज़ोन का विवरण देंगे। अगले अध्याय में गन्धक के यौगिकों का उल्लेख रहेगा। अन्य अध्यायों में हम इन तत्त्वों के समानान्तर गुणों की तुलनात्मक विवेचना भी करेंगे।

ऑक्सीजन, O
[Oxygen]

चित्र १०२—जॉसेफ प्रीस्टले

ऑक्सीजन का आविष्कार वैज्ञानिक जगत् की एक महत्त्वपूर्ण घटना है। यदि इसका आविष्कार न होता तो रसायन शास्त्र, भौतिक वज्ञान और जीवविज्ञान इन तीनों का ही विकास न हो सकता, और जीवन के अनेक आवश्यक रहस्य अनुद्घाटित ही रह जाते। सत्रहवीं शताब्दी में बॉयल (Boyle) और हूक (Hooke) के प्रयोगों ने सिद्ध कर दिया कि हवा का एक अंश ऐसा है जिस पर पदार्थों का जलना, और श्वास का चलना निर्भर है। हूक और मेयो (Mayow) ने स्पष्ट

बताया कि जलना, श्वास लेना और धातुओं का जारण ये तीनों हवा के एक महत्त्वपूर्ण अंश; पर ही निर्भर हैं। मेयो ने यह भी देखा कि हवा में यह वही गैस है जो शोरे को गरम करने पर मिलती है। उसने इसका नाम "स्पिरिटस नाइट्रो एरियस" (Spiritus nitro-aereus) रक्खा। मेयो यदि इस गैस को पृथक् इकट्ठा कर सकता, तो उसे ही हम आज ऑक्सीजन का आविष्कारक कहते। उस समय रासायनिक जगत् में जो फ्लोजिस्टन-सिद्धान्त चल पड़ा था उसने इस गैस के महत्त्व को समझने में बाधा ही डाली।

ऑक्सीजन के आविष्कार का श्रेय शीले (१७७१-७३) (Scheele) को है। सन् १७७४ में प्रीस्टले (Priestley) ने भी स्वतंत्र रूप से इसका आविष्कार किया था। उसने इसका नाम "डिफ्लोजिस्टिकेटेड एयर" (dephlogisticated air) रक्खा था। प्रीस्टले ने आतशी शीशे की सहायता से मरक्यूरिक ऑक्साइड को गरम करके इसे तैयार किया था। शीले और प्रीस्टले दोनों इस बात को जानते थे, कि यह गैस वही है जो हवा में विद्यमान है। पर ये व्यक्ति भी फ्लोजिस्टन-वाद से इस प्रकार प्रभावित थे कि इस गैस के महत्व को न समझ पाये।

चित्र १०३—लेव्वाज़िये

सन् १७७२ में फ्रांस के प्रसिद्ध रसायनज्ञ लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने यह स्पष्ट सिद्ध किया कि पदार्थों के जलने, या धातुओं के निस्तापन या जारण एंव श्वास प्रक्रिया, तीनों का एक ही अभिप्राय यह है कि ऑक्सीजन से संयुक्त होना। लेव्वाज़िये ने यह भी सिद्ध किया कि जब धातुओं का हवा में निस्तापन या जारण किया जाता है तो धातुओं के भार में वृद्धि हो जाती है। लेव्वाज़िये की विचार धारा ही उलझी रह जाती यदि उसके सामने प्रीस्टले के प्रयोग न होते। लेव्वाज़िये ने प्रीस्टले के कार्य्य का व्यक्त रूप से ऋण तो स्वीकार न किया—वह स्वयं ऑक्सीजन के आविष्कार का श्रेय लेना चाहता था, पर यह ठीक है कि ऑक्सीजन के साथ उसने बहुत से प्रयोग किये; और इस नई गैस के महत्त्व को उसने ही पहली बार जाना।

उसने सीमित हवा में (भभके या रिटॉर्ट) पारे को गरम किया। पारे का कुछ भाग हवा के एक अंश से संयुक्त हो गया। जो हवा का अंश शेष रह गया, वह ऐसा था जो वस्तुओं के जलने में सहायक न था। इसका नाम एज़ोट या नाइट्रोजन रक्खा गया। हवा एज़ोट और ऑक्सीजन का मिश्रण सिद्ध हुई।

ऑक्सीजन बनाने की विधियाँ—ऑक्सीजन बनाने की अनेक विधियाँ हैं, जिनमें से कुछ की ओर संकेत यहाँ किया जाता है—

(१) कुछ धातुओं के ऑक्साइड केवल गरम करने पर ऑक्सीजन दे डालते हैं, जैसे पारा, चाँदी, सोना और प्लैटिनम वर्ग की धातुओं के—

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

$$2Ag_2O = 4Ag + O_2$$

(२) कुछ परौक्साइड और द्विऑक्साइड भी गरम करने पर ऑक्सीजन देते हैं—

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2$$

$$2PbO_2 = 2PbO + O_2$$

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

मैंगनीज द्विऑक्साइड को लोहे की नली में रक्ततप्त करने पर ऑक्सीजन आसानी से निकलता है। यदि इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय, तो सापेक्षतः निम्न तापक्रम पर ही ऑक्सीजन निकलने लगेगा—

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

(३) पानी के विद्युत् विच्छेदन से ऐनोड पर ऑक्सीजन मिलता है—

$$2H_2 \leftarrow 2H_2O \rightarrow O_2$$

कैथोड ऐनोड

$$H_2 \leftarrow H^+ \leftarrow 2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^- \rightarrow OH^-$$
$$\rightarrow 4OH = 2H_2O + O$$

कैथोड ऐनोड

(४) यदि उबलते हुये पानी में क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय और फिर इस गैस को एक रक्ततप्त सिलिका नली में (जिसमें चीनी मिट्टी के टुकड़े भरे हों) प्रवाहित करें, तो पानी का हाइड्रोजन क्लोरीन से संयुक्त हो जायगा और ऑक्सीजन मुक्त हो जायगा—

$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$$

गैसों के मिश्रण को कास्टिक सोडा के विलयन में प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर क्लोरीन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का शोषण हो जाता है, और शुद्ध ऑक्सीजन बच रहता है।

(५) पोटैसियम नाइट्रेट को ऊँचे तापक्रम पर गरम करने पर पोटैसियम नाइट्राइट बनता है, और ऑक्सीजन मुक्त होता है—

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

(६) पोटैसियम क्लोरेट के मणिभों को गरम किया जाय तो ३५७° पर यह पिघलते हैं, और फिर ३८०° तक कठोर काँच की फ्लास्क में गरम करने पर ये ऑक्सीजन दे डालते हैं—

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \ldots(\text{क})$$

वस्तुतः प्रतिक्रिया में पहले पोटैसियम परक्लोरेट बनता है, जो और गरम होने पर ऑक्सीजन देता है—

$$\left.\begin{array}{l} 4KClO_2 = 3KClO_4 + KCl \\ KClO_4 = KCl + 2O_2 \end{array}\right\} \ldots.(\text{ख})$$

बहुधा (क) और (ख) प्रतिक्रियायें साथ साथ चलती हैं। इन दोनों के अतिरिक्त अति उच्च तापक्रम पर एक तीसरी प्रतिक्रिया भी होती है—

$$4KClO_3 = 2K_2O + 2Cl_2 + 5O_2 \ldots.(\text{ग})$$

यदि पोटैसियम क्लोरेट में सोडियम क्लोरेट भी मिला लिया जाय, तो कम तापक्रम तक गरम करने पर ही ऑक्सीजन मिल जायगा।

पोटैसियम क्लोरेट में मैंगनीज द्विऑक्साइड मिला कर गरम करने पर ार आसानी से ऑक्सीजन बनता है। इस विधि में द्रवणांक से नीचे ही ोरेट ऑक्सीजन दे डालता है। साधारणतया मैंगनीज़ द्विऑक्साइड त्प्रेरक (catalyst) का काम करता है।* प्रयोगशाला में इसी विधि से ऑक्सीजन तैयार करते हैं। ध्यान रखना चाहिये कि मैंगनीज द्विऑक्साइड ं कोयला न मिला हो, नहीं तो विस्फोट हो जायगा।

(७) **पोटैसियम द्विक्रोमेट** को यदि ज़ोर से गरम किया जाय तो ऑक्सीजन मिलता है।

$$4K_2Cr_2O_7 = 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट को फ्लास्क में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर भी ऑक्सीजन निकलता है--विलयन का लाल रंग हरा ड़ जायगा—

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O \quad \times 2$$

$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 3O \quad \times 2$$

$$K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4$$

$$= 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O + 3O_2$$

क्रोमियम त्रिऑक्साइड भी सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर ऑक्सीजन देता है—

$$4CrO_3 + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3O_2$$

(८) यदि ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण), CaO_2Cl_2, को लेई सा बनाया जाय और फिर इसमें कोबल्ट या निकेल क्लोराइड के विलयन की दो चार बूंदें छोड़ कर ७५° तक गरम किया जाय, तो ऑक्सीजन शीघ्रता से निकलेगा।

---

* संभवतः प्रतिक्रिया में पहले परमैंगनेट बनता है, जो गरम करने पर आसानी से ऑक्सीजन देता है—

$$2KClO_3 + 2MnO_2 = 2KMnO_4 + Cl_2 + O_2$$

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

$$K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + MnO_2 + O_2$$

मैंगनीज द्विऑक्साइड जो बना, इसी प्रकार की शृंखला फिर आगे चलाता है।

$$CaO_2Cl_2 = CaCl_2 + O_2$$

कोबल्ट क्लोराइड बीच में मध्यस्थ का काम निम्न प्रकार करता है—

(क) ब्लीचिंग पाउडर में जो मुक्त चूना होता है, उसके साथ—

$$CoCl_2 + Ca(OH)_2 = CoO + CaCl_2 + H_2O$$

(ख) कोबल्ट ऑक्साइड ब्लीचिंग पाउडर के योग से कोबल्ट द्विऑक्साइड देता है।

$$2CoO + CaO_2Cl_2 = 2CoO_2 + CaCl_2$$

(ग) कोबल्ट द्विऑक्साइड गरम होने पर फिर कोबल्ट ऑक्साइड देता है, और ऑक्सीजन मुक्त हो जाता है—

$$2CoO_2 = 2CoO + O_2$$

यह शृंखला इसी प्रकार चलती रहती है।

(९) उबलते कास्टिक सोडा के विलयन में कुछ बूँदें कोबल्ट या निकेल क्लोराइड के विलयन की डाल दी जायँ, और फिर क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो भी ऑक्सीजन निकलेगा। यह प्रतिक्रिया ब्लीचिंग पाउडर वाली प्रतिक्रिया के समान है—

$$4NaOH + 2Cl_2 = 4NaCl + 2H_2O + O_2$$

(१०) **पोटैसियम परमैंगनेट** के मणिभ गरम करने पर ऑक्सीजन देते हैं—

$$2KMnO_4 = \underset{\text{मैंगनेट}}{K_2MnO_4} + MnO_2 + O_2$$

यदि परमैंगनेट को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय तो उग्र विस्फोट होता है। यदि परमैंगनेट के विलयन को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड से आम्ल कर लिया जाय और फिर इसमें हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन छोड़ें तो ऑक्सीजन बड़ी सरलता से निकलता है। परमैंगनेट का लाल विलयन नीरंग पड़ जायगा—

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

ऑक्सीजन बनाने की व्यापारिक विधि—व्यापारिक मात्रा में ऑक्सीजन या तो हवा से बनाया जाता है, या पानी के विद्युत् विच्छेदन से। हवा से ऑक्सीजन प्राप्त करने की दो विधियाँ हैं—ब्रिन (Brin) विधि, (२) हवा के द्रवीभवन से।

ब्रिन विधि—सन् १८२५ में बूसिंगोल्ट (Boussingault) ने यह देखा कि यदि बेरियम ऑक्साइड, BaO, को पोर्सिलेन की नली में मध्यम रक्त-तप्त-किया जाय तो यह हवा से ऑक्सीजन ग्रहण करने योग्य बन जाता है—

$$2BaO + O_2 = 2BaO_2$$

बेरियम ऑक्साइड ऑक्सीजन लेकर बेरियम परौक्साइड, BaO_2, बन जाता है। यदि यह परौक्साइड अब तीव्र रक्ततप्त किया जाय, तो इसमें से फिर ऑक्सीजन निकल जाता है।

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2$$

अतः तापक्रम की दृष्टि से निम्न प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है—

$$2BaO_2 \rightleftharpoons 2BaO + O_2$$

यदि हवा में कार्बन द्विऑक्साइड हो (जैसे कि बहुधा होता है), तो बेरियम ऑक्साइड थोड़ी देर में निम्न प्रतिक्रिया के कारण निष्क्रिय हो जायगा—

$$BaO + CO_2 = BaCO_3$$

यदि प्रतिक्रिया काँच की नली में की जाय तो बेरियम सिलिकेट बनने के कारण भी निष्क्रियता आ जाती है—

$$BaO + SiO_2 = BaSiO_3$$

बूसिंगोल्ट (Boussingault) के इन प्रयोगों का उपयोग ब्रिन ने ऑक्सीजन के व्यापार में किया। उसने लोहे के भभके का उपयोग किया, और शुद्ध हवा ली। उसने यह देखा कि **एक ही तापक्रम पर** दोनों उत्क्रमणीय प्रतिक्रियायें की जा सकती हैं, यदि बेरियम ऑक्साइड द्वारा ऑक्सीजन ग्रहण करते समय हवा का दाब दो वायुमंडल हो, और परौक्साइड के विच्छेदन पर दाब पारे का २ इंच हो। लोहे के भभके ऊर्ध्व-दिग् (vertical) रक्खे जाते हैं। और इन्हें गैस द्वारा तप्त भट्ठी में ७००° पर रक्खा जाता है।

सन् १६०२ तक ब्रिन विधि का विशेष उपयोग किया जाता था पर अब तो ऑक्सीजन द्रव हवा से प्राप्त होता है।

हवा का द्रवीभवन—सन् १८६६ में एण्ड्रूज (Andrews) ने यह मालूम किया कि कोई भी गैस तब तक द्रवीभूत नहीं हो सकती, जब तक कि इसका तापक्रम एक विशेष तापक्रम से कम न हो। इस तापक्रम को

चरम तापक्रम (critical temperature) कहते हैं। सभी गैसों का अपना अलग विशेष चरम तापक्रम है। यदि गैस चरम तापक्रम पर हो, या इससे नीचे के तापक्रम पर, तो केवल दाब बढ़ा कर गैस का द्रवीभवन हो जाता है। चरम तापक्रम पर कम से कम कितने दाब पर गैस द्रवीभूत होगी, उस दाब को **चरम दाब** (critical pressure) कहते हैं। हवा का चरम तापक्रम इतना नीचा है कि साधारण द्रावण मिश्रण द्वारा इस तक नहीं पहुँच सकते। इसीलिये हवा को, और इसी के समान हाइड्रोजन आदि गैसों को **स्थायी गैस** कहा जाता था। सन् १८७७ में पिक्टे (Pictet) और कैलेटे (Cailletet) ने इन स्थायी गैसों को द्रवीभूत करने में सफलता पायी।

चित्र १०४—पिक्टे का यंत्र

चित्र १०५—कैलेटे का यंत्र

यदि गैस को खूब संकुचित किया जाय तो यह गरम हो उठती है। इस संकुचित गरम गैस को यदि ठंढा कर लिया जाय, और फिर एक दम वाल्व खोल कर फैलने दिया जाय, तो प्रसारण होने के अवसर पर गैस बहुत ठंढी हो जाती है। यह गैस इतनी ठंढी पड़ जाती है कि यह द्रवीभूत होने के योग्य बन जाती है। सन् १८९५ में इन सिद्धान्तों के आधार पर इंगलैंड में हैम्पसन (Hampson) ने और जर्मनी में लिंडे (Linde) ने बहुत सी हवा द्रवीभूत करने की योजना तैयार की।

जूल (Joule) और केल्विन (Kelvin) ने यह देखा कि यदि दाब पर स्थित संकुचित गैस एक छेद द्वारा किसी दूसरी गैस (जैसे हवा) में निकाली जाय, तो इसमें से निकलते समय संकुचित गैस दूसरी गैस से गरमी ले लेगी, और यह दूसरी गैस कुछ ठंढी पड़ जायगी । ताप के इन विनिमय सिद्धान्त का उपयोग हैम्पसन ने अपने यंत्र में किया। एक गैस दूसरी संकुचित गैस के संपर्क में आकर कितनी ठंढी पड़ती है, यह निम्न सूत्र से मालूम होता है—

$$\text{ठंढे होने का परिमाण } ({}^\circ c) \text{ में} = \frac{\text{दाबों का अन्तर (वायुमंडल में)}}{४} \times \left(\frac{२७३}{\text{ता}_1}\right)^२$$

इसमें प्रसारण से पूर्व हवा का परम तापक्रम ता_1 है ।

मान लो कि ०°c पर की हवा १०० वायुमंडल दाब पर है । इसे १ वायुमंडल के दाब तक प्रसारित किया, तो दाब का अन्तर = १००–१ = ६६

अतः तापक्रम में कमी $= \frac{६६}{४} \times \left(\frac{२७३}{३}\right)^२ = २४\cdot७^\circ$ अर्थात् हवा का तापक्रम–२४.७° हो जायगा ।

अब यदि इस—२४·७° की हवा से संकुचित हवा के सिलेंडर को ठंढा कर लिया जाय, तो इसका तापक्रम भी—२४.७° के लगभग हो जायगा। अब यदि इस तापक्रम पर की संकुचित गैस को फिर प्रसारित किया जाय, तो तापक्रम $\frac{६६}{४} \times \left(\frac{२७३}{२७३\text{-}२४.७}\right)^२$ इतना और कम हो जायगा । यदि इस शृंखला को और आगे चलाया जाय इतना अधिक तापक्रम कम हो जायगा जिसमें हवा द्रवीभूत हो सकती है ।

द्रव वायु बनाना—ऊपर दिये गये सिद्धान्त के आधार पर वायु को द्रवीभूत करने के अनेक यंत्र बने हैं, जिनमें से एक का उल्लेख नीचे किया जाता है। (चित्र १०६)

वायु को पहले धूल, कार्बन द्विऑक्साइड और जलकणों से मुक्त कर लेते हैं । इसे फिर पम्प (क) द्वारा २०० वायुमंडल दाब पर कर लेते हैं। संकोचन से उत्पन्न गरमी एक शीतक (ख) में सोख ली जाती है, जिसमें ठंढा पानी निरन्तर बढ़ता रहता है। ठंढी की हुई संकुचित हवा अब ग वेश्म में प्रविष्ट होती है । इस वेश्म (Chamber) में ताँबे की दो समकेन्द्रक

चित्र १०६--द्रव वायु बनाना

नलिकायें होती हैं। हवा भीतर वाली नलिका में बह कर जब वाल्व-घ तक पहुँचती है, इस स्थान पर एक छोटे छेद में होकर इसे बन्द वेश्म 'च' में घुसना पड़ता है। हीन दाब होने के कारण हवा में यहाँ प्रसरण होता है, और हवा ठंढी पड़ जाती है। यहाँ से ठंढी हवा बाहर वाली नलिका "छ" में होती हुई ऊपर चढ़ती है, और पम्प "क" में पहुँच जाती है। इस बाहर वाली नलिका में होकर जब ठंढी हवा ऊपर चढ़ती है, तो यह भीतर की नलिका को और ठंढा कर देती है, और फिर यह हवा वाल्व में से निकल कर जब वेश्म-च में प्रसृत होती है, यह और भी अधिक ठंढी हो जाती है। बाहरी नलिका से हवा जब फिर पम्प में पहुँचती है, तो फिर यही क्रम दोहराया जाता है। फलतः यह हवा इतनी ठंढी पड़ जाती है, कि भीतरी नलिका में द्रव बन जाती है। यह द्रव च-वेश्म में इकट्ठा होने लगता है, और इसे डीवार-फ्लास्क में (चित्र १०८) भरा जा सकता है।

क्लौडे-लिंडे यंत्र—(१) इस यंत्र में हवा को पहले चूने या कॉस्टिक सोडा के विलयन में प्रवाहित करके कार्बन द्विऑक्साइड से मुक्त कर लेते हैं। फिर **संकोचक** (compressor) द्वारा हवा ३० वायुमंडल दाब तक संकुचित कर ली जाती है। संकोच होने के कारण हवा गरम हो उठती है। इसे ठंढे पानी के प्रवाह से १५° तक के निकट ले आते हैं।

(२) अब इस हवा को ताप-विनिमायक (heat interchanger) में प्रवाहित करते हैं। इस विनिमायक में सम-केन्द्रक नालियाँ होती हैं। एक नली में होकर हवा प्रवाहित होती है, और दूसरे में यंत्र से बाहर निकलता हुआ अति ठंढा नाइट्रोजन या ऑक्सीजन। इसकी ठंढक से हवा की नमी (पानी) जम जाती है।

(३) अब इस संकुचित हवा से प्रसारण-इंजिन चलाया जाता है जिसका संबंध एक डायनेमो से भी होता है। प्रसारण के समय हवा का दाब ३० वायुमंडल से गिर कर ४ वायुमंडल तक हो जाता है। इस अवसर पर हवा का तापक्रम बहुत गिर (द्रवणांक के निकट तक) जाता है (जो ताप विसर्जित होता है उससे इंजिन चलता है)।

(४) ठंढी हवा फिर लिंडे-ऑक्सीजन स्तंभ में ले जायी जाती है। जिस समय हवा नीचे से ऊपर के स्तंभ में अनेक प्लेटों में होकर चढ़ती है, स्तंभ में ऊपर से नीचे की ओर ऑक्सीजन सम्पन्न द्रवीभूत हवा चूती रहती है। भीतर आने वाली हवा के संपर्क से द्रव वायु का कुछ अंश वाष्पीभूत होता है, क्योंकि नाइट्रोजन का क्वथनांक (−१६५°) ऑक्सीजन के क्वथनांक (−१८२.५°) से नीचा है; अतः पहले नाइट्रोजन वाष्पीभूत होता है, और जो द्रव हवा बच रही उसमें पहले की अपेक्षा अधिक ऑक्सीजन हो जाता है। इस प्रकार द्रव हवा में ५०-६० प्रतिशत ऑक्सीजन कर लिया जाता है। स्तंभ के नीचे के भाग में यह इकट्ठा हो जाता है।

अब जो हवा नीचे से ऊपर को आ रही थी, वह द्रव वायु के सम्पर्क में आकर कुछ अंश तक द्रवीभूत होने लगती है। इस क्रिया में पहले ऑक्सीजन द्रवीभूत होता है क्योंकि इसका क्वथनांक नाइट्रोजन के क्वथनांक से ऊँचा है। फल यह होता है कि भीतर आने वाली हवा का लगभग सभी ऑक्सीजन (९९%) द्रवीभूत हो जाता है। इस हवा में जो अब ९९% नाइट्रोजन बचा वह भी एक दूसरे स्थल पर आगे चल कर द्रवीभूत हो जाता है।

(५) यह द्रव नाइट्रोजन (जिसमें १% ऑक्सीजन है), फिर स्तम्भ के ऊपर भाग में पहुँचाया जाता है, और फिर नीचे की ओर चुआया जाता है। यह जब भीतर आने वाली हवा के संपर्क में आता है, तो फिर ताप-विनिमय होता है, और सर्वथा शुद्ध नाइट्रोजन ही वाष्पीभूत होता है।

(६) स्तंभ के नीचे के भाग में जो ५०-६० प्रतिशत ऑक्सीजन इकट्ठा हुआ था, वह स्तंभ में आधी दूर तक ऊपर चढ़ाया जाता है। यहाँ इसका सभी नाइट्रोजन वाष्पीभूत हो जाता है, और इसका ऑक्सीजन अलग स्थान पर द्रवीभूत हो जाता है और इसे इकट्ठा करते हैं।

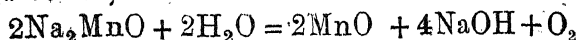
यह क्रम इसी प्रकार चलता रहता है।

ऑक्सीजन बनाने की अन्य विधियाँ—(१) १८६६ में

टेस्सी डु मोटे (Tessie du Motay) ने यह देखा कि यदि भभकों में कास्टिक सोडा और मैंगनीज़ द्विऑक्साइड का मिश्रण मध्यम रक्ततप्त किया जाय और फिर इस पर वायु प्रवाहित की जाय तो **सोडियम मैंगनेट** बनता है—

$$4NaOH + 2MnO_2 + O_2 \text{ (हवा)} = 2Na_2 MnO_4 + 2H_2O$$

अब यदि तापक्रम बढ़ा कर चटक रक्ततप्त कर दिया जाय और ऊपर से भाप प्रवाहित की जाय, तो ऑक्सीजन निकलने लगता है—

$$2Na_2MnO + 2H_2O = 2MnO + 4NaOH + O_2$$

चित्र १०७—सर जेम्स डीवार

मानो तापक्रम की अपेक्षा से दोनों प्रतिक्रियायें उत्क्रमणीय हैं। फिर तापक्रम कम करके हवा प्रवाहित करते हैं, फिर मैंगनेट बनता है, तापक्रम फिर बढ़ा कर भाप प्रवाहित करते हैं, ऑक्सीजन मुक्त हो जाता है और यह क्रम चलता रहता है।

एक समय था कि पेरिस में इस विधि से हवा से ऑक्सीजन पृथक् किया जाता था। पर अब इस विधि का उपयोग नहीं करते हैं।

(२) सन् १८८६ में कैसनर (Kassner) ने यह देखा कि यदि खड़िया मिट्टी और लिथार्ज (PbO) के मिश्रण पर ६००° पर हवा प्रवाहित की जाय, तो कैलसियम प्लंबेट, Ca_2PbO_4, बनता है।

$$4CaCO_3 + 2PbO + O_2 \text{ (हवा)} = 2Ca_2PbO_4 + 4CO_2$$

अब यदि तापक्रम ८००°–१००° तक गिराया जाय, और भट्ठी में से निकली हुई आर्द्र गैसों को (जिनमें मुख्यतः CO_2 होता है) इस पर से प्रवाहित करें, तो लेड परौक्साइड बनता है—

$$2Ca_2PbO_4 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + PbO_2$$

अब यदि लेड परौक्साइड को ५००° तक गरम करें तो ऑक्सीजन मुक्त हो जावेगा—

$$2PbO_2 = 2PbO + O_2$$

यह विधि व्यवहार-योग्य नहीं है।

(३) ग्रैहम (Graham) ने यह देखा कि ऐसी रबर में से जो वल्कनाइज़ न हुई हो, ऑक्सीजन नाइट्रोजन की अपेक्षा २½ गुने वेग से निकलता है। अतः ऐसी रबर के थैले में से पारद-पम्प द्वारा हवा निकाली जाय तो बाहर निकली हुई हवा में ४२% के लगभग ऑक्सीजन हो जाता है (जिसमें जलती हुई चिनगारी सुलग उठती है)

ऑक्सीजन के गुण—ऑक्सीजन नीरंग, निर्गन्ध और निःस्वाद गैस है। द्रव ऑक्सीजन में हलकी सी नीलिमा होती है। द्रव ऑक्सीजन वायुमंडल के दाब पर –१८३° पर उबलता है। द्रव हाइड्रोजन की सहायता से इसे ठोस जमाया जा सकता है। ठोस ऑक्सीजन का रंग नील-श्वेत होता है, और इसका द्रवणांक—२१६° है। यह स्पष्टतः अनुचुम्बकीय (paramagnetic) है।

ऑक्सीजन पानी में बहुत कम घुलता है। २०° पर पानी के १०० आयतन में इसके ३ आयतन घुलते हैं। पर इतना कम घुला हुआ ऑक्सीजन ही जलजीवों के जीवन के लिए काफ़ी है। पिघली हुई चांदी में ऑक्सीजन विलेय है।

चित्र १०८—डीवार फ्लास्क

यदि ऊँचे तापक्रम तक गरम किया जाय तो ऑक्सीजन का थोड़ा सा विघटन हो जाता है—

$$O_2 \rightleftharpoons 2O$$

मूक (निःशब्द) विद्युत् विसर्ग के संपर्क से ऑक्सीजन ओज़ोन, O_3, में परिणत हो जाता है

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$$

निष्क्रिय गैसों, हैलोजनों, चांदी, सोना और कुछ प्लैटिनम धातुओं को छोड़कर शेष सभी तत्त्वों से ऑक्सीजन सीधे संयुक्त हो जाता है, एक या अनेक प्रकार के ऑक्साइड, बनते हैं—

$$2Cu + O_2 = 2CuO + \text{३७·७ केलॉरी}$$

$$S + O_2 = SO_2 + \text{६६·६ केलॉरी}$$

$$4P + 5O_2 = P_4O_{10} + \text{७३०·६ केलॉरी}$$

$$4Na + O_2 = 2Na_2O$$

इनमें कुछ के साथ संयोग इस उग्रता के साथ होता है कि तत्त्व जलने लगते हैं। यह तब होता है, जब प्रतिक्रिया में प्रादुर्भूत ताप काफी अधिक हो, और यह ताप शीघ्र वेग से निकला हो। ताँबे में यह ताप कम है, और धीरे धीरे प्रादुर्भूत होता है। अतः तांबा ऑक्सीजन में जलता नहीं है, धीरे धीरे इसका ऑक्साइड बनता है। सोडियम, मेगनीशियम आदि तत्त्वों में गरमी अधिक और शीघ्र प्रादुर्भूत होती है।

सफेद फॉसफोरस साधारण तापक्रम पर ही ऑक्सीजन से संयुक्त होता रहता है और त्रिऑक्साइड बनता है—

$$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$$

बहुत से-अस यौगिक भी ऑक्सीजन का ग्रहण करके-इक बन जाते हैं, जैसे सजल फेरस ऑक्साइड से फेरिक ऑक्साइड—

$$2Fe(OH)_2 + H_2O + O = 2Fe(OH)_3$$

इसी प्रकार नाइट्रिक ऑक्साइड से नाइट्रोजन परौक्साइड बनता है—

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

सोडियम पायरोगैलेट (कास्टिक सोडा और पायरोगैलोल का मिश्रण) बहुत शीघ्र ऑक्सीजन शोषित करता है, और काला पड़ जाता है।

ऑक्सीजन के योग से अनेक यौगिकों के साथ महत्वपूर्ण प्रतिक्रियायें होती हैं जिनका उल्लेख यथा-स्थान किया गया है।

ऑक्सीजन के आधार पर ही हमारा जीवन निर्भर है।

हमारे शरीर में सूची-नलिकाओं में होकर प्रति मिनट ५-२५ लिटर तक रुधिर प्रवाहित होता रहता है। हमारे फेफड़ों में ३ लिटर के लगभग हवा रहती है, जो श्वास प्रतिक्रिया द्वारा बदलती रहती है। रुधिर में जितनी मात्रा कार्बन द्विऑक्साइड की होगी, उसी के अनुसार साँस लेने की

आवश्यकता पड़ेगी। कसरत करते समय शरीर में उपचयन शीघ्रता से होता है, और भोजन आदि से कार्बन द्विऑक्साइड ज्यादा पैदा होता है। इस प्रकार रुधिर में कार्बन द्विऑक्साइड की मात्रा बढ़ जाती है। इसे कम करने के लिए ही हमें जोर जोर से सांसें लेनी पड़ती हैं।

रुधिर में एक कार्बनिक संकीर्ण यौगिक **हीमोग्लोबिन** होता है। यह ऑक्सीजन के योग से **ऑक्सिहीमोग्लोबिन** बन जाता है। यह लाल होता है। इससे संपन्न होकर लाल रुधिर धमनियों से होता हुआ समस्त शरीर में चक्कर लगाता है। शरीर के प्रत्येक अंग को प्रति मिनट प्रति ग्राम के हिसाब से ३–१० मिलीग्राम ऑक्सीजन चाहिये। ऑक्सिहीमोग्लोबिन द्वारा यह ऑक्सीजन उनको प्राप्त होता रहता है। ऑक्सीजन दे डालने के बाद यह रुधिर प्रणालियों में होता हुआ फिर फेफड़ों में आ जाता है। यह चक्र निरन्तर चलता रहता है।

हवा

$CO_2 \uparrow$ $\downarrow O_2$

फेफड़ा

हीमोग्लोबिन $+ O_2 =$ ऑक्सिहीमोग्लोबिन

रुधिर प्रणाली में ↑ ↓ रुधिर धमनी में हीमो $+ O$

शरीर के अंग में

हीमो $+ CO_2 \leftarrow$ यौगिक $+ O_2 = CO_2 +$ शक्ति $\leftarrow$

ऑक्साइड—तत्त्वों और ऑक्सीजन के योग से जो यौगिक बनते हैं उन्हें ऑक्साइड कहते हैं। इनको सुविधा के लिये निम्न वर्गों में विभाजित किया जा सकता है—

१. शिथिल ऑक्साइड
२. आम्लिक ऑक्साइड
३. भास्मिक ऑक्साइड
४. उभयगुणी ऑक्साइड
५. परौक्साइड
६. संयुक्त ऑक्साइड

(१) **शिथिल ऑक्साइड** (Neutral oxides)—ये वे ऑक्साइड हैं, जो न तो ऐसिडों से संयुक्त होकर और न क्षारों से संयुक्त होकर लवण बनाते हैं। जैसे पानी (H_2O), कार्बन एकौक्साइड (CO), नाइट्रस ऑक्साइड (N_2O); नाइट्रिक ऑक्साइड (NO).

(२) आम्लिक ऑक्साइड (Acid oxides)—ये वे हैं जो क्षारों से संयुक्त होकर लवण बनाते हैं जैसे कार्बन द्विऑक्साइड, सलफर द्विऑक्साइड आदि—

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$
$$SO_2 + Ca(OH)_2 = CaSO_3 + H_2O$$

ये आम्लिक ऑक्साइड यदि पानी में विलेय हो तो घुल कर अम्ल बनाते हैं—

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO$$

(३) भास्मिक ऑक्साइड (Basic oxides)—ये वे ऑक्साइड हैं जो अम्लों से संयुक्त होकर लवण बनाते हैं—

$$CaO + 2HCl = CaCl_2$$
$$MgO + 2HCl = MgCl_2$$

यदि ये पानी में घुलें, तो इनके विलयन क्षार देते हैं—

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

ये भास्मिक ऑक्साइड सर्वदा धातुओं के ही ऑक्साइड होते हैं। अधातुओं (और उपधातुओं) के ऑक्साइड भास्मिक ऑक्साइड नहीं होते।

(४) उभयधर्मा ऑक्साइड (Amphoteric oxides)—ये वे ऑक्साइड हैं जिनमें आम्लिक और भास्मिक दोनों ऑक्साइडों के गुण होते हैं, अर्थात् वे ऐसिड के योग से भी लवण बनाते हैं, और क्षारों के योग से भी। जैसे ऐल्यूमीनियम, जस्ता या वंग के ऑक्साइड—

$$\left.\begin{array}{l} Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O \\ Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O \\ ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O \end{array}\right\}$$

(५) परौक्साइड (Peroxides)—ये वे हैं जो हलके अम्लों के योग से हाइड्रोजन परौक्साइड देते हैं—

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$$
$$Na_2O_2 + 2HCl = 2NaCl + H_2O_2$$

लेड परौक्साइड या मैंगनीज़ द्विऑक्साइड वस्तुतः परौक्साइड नहीं हैं।

ये कठिनता से अम्लों से प्रतिकृत होते हैं, और प्रतिक्रिया में निम्न ऑक्साइड का लवण और ऑक्सीजन (हाइड्रोक्लोरिक के साथ तो क्लोरीन) मिलता है।

$$2PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O + O_2$$

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

(६) **संयुक्त ऑक्साइड** (Compound oxides)—ये बहुधा दो ऑक्साइडों के संयोग से बने होते हैं, और ऐसिडों के योग से प्रत्येक ऑक्साइड के लवण देते हैं। जैसे $Fe_3O_4 = (FeO + Fe_2O_3)$; $Pb_3O_4 = (2PbO + PbO_2)$; $Mn_3O_4 = (2MnO + MnO_2)$.

$$Fe_3O_4 + 8HCl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$$

ओज़ोन, O_3

[Ozone]

सन् १७८५ में वान मेरम (Van Marum) ने यह देखा कि बिजली की मशीन के निकट की हवा में एक विशेष गन्ध आने लगती है, और इस हवा में रखने पर पारे पर मैल जमने लगता है। सन् १८०१ में विच्छेदन द्वारा जिस समय ऑक्सीजन तैयार किया जा रहा था। (Cruickshank) क्रूकशैंक ने भी इस ऑक्सीजन में इस प्रकार की गन्ध का अनुभव किया। पर इन लोगों ने यह न बताया कि यह गन्ध किसी और गैस के बनने के कारण है। १८४० में शौनबाइन (Schonbein) ने यह बात जानी और नयी गैस का नाम ओज़ोन रक्खा। 'ओज़ो" ग्रीक शब्द है जिसका अर्थ "मैं सूँघता हूँ" है। शौनबाइन ने यह देखा कि यदि आर्द्र वायु में फॉसफोरस का धीमा उपचयन हो, तो भी ओज़ोन बनता है, और उसने यह भी बताया कि ओज़ोन पोटैसियम आयोडाइड विलयन के साथ आयोडीन मुक्त करता है।

समुद्र के तट पर पायी जाने वाली वायु में भी ओज़ोन की कुछ मात्रा होती है। गांवों की हवा में भी थोड़ा सा ओज़ोन होता है। स्पेक्ट्रोस्कोप द्वारा देखा गया है, कि ऊपरी वायुमंडल में भी थोड़ा सा ओज़ोन है। हवा के १०७ भाग में १ भाग से अधिक कभी ओज़ोन नहीं देखा गया। समुद्र के खारी पानी से जो झींसी के रूप में वाष्पीकरण होता है, वही समुद्रस्थ ओज़ोन के बनाने में सहायक होता है, ऐसी कुछ लोगों की धारणा है। ओज़ोन विषैली गैस है। २०००० भाग हवा में यदि १ भाग से अधिक ओज़ोन होगा, तो श्लैष्मिक कला पर इसका दूषित प्रभाव पड़ने लगेगा।

अनेक प्रतिक्रियाओं में जिनमें उपचयन धीरे धीरे हो रहा हो ऑक्सीजन के साथ कुछ ओज़ोन की उत्पत्ति भी होती है। जैसे—

१. फ्लोरीन और पानी के योग से जो ऑक्सीजन बनता है, उसमें ओज़ोन होता है—

$$\left.\begin{array}{l} 2H_2O + 2F_2 = 2H_2F_2 + O_2 \\ 3H_2O + 3F_2 = 3H_2F_2 + O \end{array}\right\}$$

२. सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और बेरियम परौक्साइड की प्रतिक्रिया में ऑक्सीजन के साथ ओज़ोन भी बनता है—

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O + O$$

$$\left.\begin{array}{l} 3O = O_3 \\ 2O = O \end{array}\right\}$$

३. पोटैसियम परमैंगनेट एवं पोटैसियम द्विक्रोमेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया में भी यह कुछ बनता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + O_3$$

४. तप्त मैंगनीज़ द्विऑक्साइड पर ऑक्सीजन प्रवाहित करने पर भी थोड़ा सा ओज़ोन बनता है।

५. अमोनियम परसलफेट को नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करने पर भी यह बनता है—

$$3(NH_4)_2SO_5 = (NH_4)_2SO_4 + O_3$$

जिस समय ऑक्सीजन से ओज़ोन बनता है, निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार ताप का काफ़ी शोषण होता है—

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3 — ६ε \text{ केलॉरी।}$$

इसके अनुसार ३०००° से ऊपर के तापक्रम पर ही ओज़ोन की अधिक मात्रा में बनना संभव है। और होता भी ऐसा ही है पर यदि गरम ऑक्सीजन प्रतिक्रिया के क्षेत्र से तत्क्षण हटा नहीं लिया जायगा, और तत्क्षण ही जब तक इसे ठंढा न कर दिया जायगा, ओज़ोन साधारण तापक्रम तक पहुँचते पहुँचते सब विभाजित हो जायगा।

निःशब्द विसर्ग द्वारा ओज़ोन बनाना—जिस उपकरण में ऑक्सीजन से ओज़ोन बनता है, उसे "ओज़ोनाइजर" या ओज़ोनोत्पादक कहते हैं। ये कई प्रकार के बनाये गये हैं। इनमें सबसे अधिक सुविधाजनक ब्रोडी

(Brodie) का है जो सीमेञ्ज (Siemens, १८५८) के उपकरण का परिवर्द्धित रूप है।

ओज़ोनाइज़र में एक चौड़ी नली के भीतर दूसरी कम चौड़ी नली होती है। दोनों नालियों के बीच में जो रिक्त स्थान होता है, उसमें होकर ऑक्सीजन धीरे धीरे प्रवाहित करते हैं। भीतर की नली में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड या तूतिये का विलयन रहता है। और फिर समस्त उपकरण को उसी द्रव्य के विलयन से भरे बेलन में रखते हैं। एक अच्छे रुमकौर्फ-वेष्टन (Ruhmkorff coil) के दोनों तार इन दोनों विलयनों में डुबाये जाते हैं। ये विलयन एलेक्ट्रोड (विद्युत् द्वार) का भी काम करते हैं, और ये उपकरण को ठंढा भी रखते हैं। वेष्टन जिस समय चलाया जाता है, काँच की नलियों के पृष्ठ पर नील-बैंज़नी रंग की आभा प्रगट होती है, और सी-सी की सी शीत्कार ध्वनि भी सुनाई देती है। प्रयत्न यह करना चाहिये कि जितना हो सके कम ही चिनगारियाँ निकलें, क्योंकि ये चिनगारियाँ ओज़ोन का विभाजन कर देती हैं। प्रतिक्रिया में जो ओज़ोन बनता है वह काँच की नलियों द्वारा यथेष्ट स्थान पर ले जाया जाता है। यह ध्यान रखना चाहिये कि उपकरण में ओज़ोन के संपर्क में आने वाले समस्त जोड़ घिसे काँच के, पैराफिन मोम के या साधारण कार्क के हों। रबर को ओज़ोन बहुत शीघ्र खा जाता है।

चित्र १०६—सीमेञ्ज ओज़ोनाइज़र

शुद्ध ऑक्सीजन न लेकर हवा से भी ओज़ोन बनाया जा सकता है, पर ऐसी स्थिति में ओज़ोन की कम मात्रा बनती है और ओज़ोन के साथ नाइट्रोजन पंचौक्साइड की अशुद्धि भी मिली रहती है।

यदि ऑक्सीजन को ०° तक ठंढा कर लिया जाय, और शक्तिशाली वेष्ठन का उपयोग किया जाय, और चिनगारियाँ निकलने ही न दी जायं, तो लगभग २५% ऑक्सीजन ओज़ोन में परिणत किया जा सकता है।

ओज़ोन का सूत्र—ओज़ोन का सूत्र निश्चित करने में काफ़ी कठिनाई रही, क्योंकि न तो यह शुद्ध रूप में बहुत दिनों तक तैयार किया जा सका, और न देर तक बिना विभक्त हुये रह ही सकता है।

ओज़ोन मिश्रित ऑक्सीजन को गरम करने पर केवल ऑक्सीजन ही मिला, जिससे स्पष्ट है कि ओज़ोन में ऑक्सीजन के अतिरिक्त और कुछ नहीं है। अतः इसका सूत्र $O_य$ हुआ।

ओज़ोन का स्पष्ट सूत्र निश्चित करने में इस बात से सहायता मिली कि तारपीन का तेल ओज़ोन को पूर्णतः शोषित कर लेता है। नीचे दिये हुये न्यूथ (Newth, १८९६) के उपकरण द्वारा (चित्र ११०) ओज़ोन का संगठन मालूम किया जा सकता है। बाहरी और भीतरी नली के बीच के रिक्त स्थान में हवा ली जाती है। भीतरी नली में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड है। बाहरी और भीतरी नली में एक स्थान पर थोड़ा सा कटियादार स्थान है जिसमें तारपीन तेल से भरी एक बन्द छोटी सी नली फँसाकर रख दी जाती है। सारे उपकरण को एक दूसरे पात्र में जिसमें हलका सलफ्यूरिक ऐसिड होता है, रक्खा जाता है। इस पात्र के अम्ल में और भीतरी नली के अम्ल में बिजली के तार डुबो दिये जाते हैं। उपपादन वेष्टन (induction coil) से इन तारों का सम्बन्ध कर दिया जाता है। निःशब्द विसर्ग के प्रवाहित होने पर हवा का कुछ अंश

चित्र ११०—ओज़ोन की रचना

ओज़ोन बन जाता है। अतः संकोच आरम्भ होता है, और U नली (चुल्लि-नली) में सलफ्यूरिक ऐसिड बायीं ओर को ऊपर उठता है। मान लो कि "न" सेण्टीमीटर उठा। तारपीन की नली अब तोड देते हैं। तारपीन के

तेल में ओज़ोन शोषित हो जाता है, और इसलिये अब कुछ और संकोच हुआ। मान लो कि "म" सेण्टीमीटर के बराबर। इससे स्पष्ट है कि जब "म" सें० मी० के तुल्य ओज़ोन बनता है, तो आयतन में "न" से० मी० के तुल्य संकोच होता है।

प्रयोग में यह देखा गया कि "म" "न" का सदा दुगुना है। म = २ न यदि ओज़ोन का सूत्र Oय है तो—

$$२Oय = यO_2.$$

अर्थात् ऑक्सीजन के य आयतन से ओज़ोन के २ आयतन बनते हैं। अतः आयतन में कमी = य − २। अतः

$$\frac{न}{म} = \frac{य - २}{२}$$

$$पर\ न/म = \frac{१}{२},\ \therefore\ \frac{य - २}{२} = \frac{१}{२},\ अतः\ य = ३$$

इस प्रकार ओज़ोन का सूत्र O_3 हुआ।

ओज़ोन के गुण—साधारणतया १५-२०% प्रतिशत सान्द्रता से अधिक का ओज़ोन नहीं मिलता। ऊँची सान्द्रताओं पर इस गैस में कुछ नीला-सा रंग होता है। द्रव ओज़ोन गहरे बैंगनी नीले रंग का होता है (द्रव ऑक्सीजन के सम्पर्क से यह द्रवीभूत किया जा सकता है)। शुद्ध द्रव ओज़ोन का क्वथनांक −११२.४° है। यह द्रव काफी स्थायी है, पर कार्बनिक अशुद्धियों के योग से इसमें विस्फोट हो जाता है। द्रव ओज़ोन अनुचुम्बकीय है। द्रव हाइड्रोजन के संपर्क से द्रव ओज़ोन ठोस हो जाता है, जिसका द्रवणांक −२४९·७° है। ओज़ोन का चरम तापक्रम −५° है।

गरम होने पर ओज़ोन का विभाजन आरम्भ होता है। ३००° पर क्षण भर में ओज़ोन ऑक्सीजन में परिणत हो जाता है।

$$2O_3 = 3O_2$$

प्रतिक्रिया में विस्फुरण भी होता है।

ऑक्सीजन की अपेक्षा ओज़ोन पानी में अधिक विलेय है। ऐसीटिक ऐसिड, या कार्बन चतुःक्लोराइड में इसका विलयन नीले रंग का होता है। पारे पर ओज़ोन का विशेष प्रभाव पड़ता है—पारे का अर्धेन्दु (meniscus) इसके संपर्क से नष्ट हो जाता है। ऐसा पारा काँच के पृष्ठ पर अच्छी तरह

चिपक कर दर्पण बनाता है। ओज़ोन से प्रभावित पारे को यदि पानी के साथ खलभलाया जाय तो फिर पारे में पूर्व-गुण आ जाते हैं। संभवतः पारे और ओज़ोन की प्रतिक्रिया से Hg_2O बनता है जो पारे में विलेय है।

ओज़ोन का उत्प्रेरणात्मक विभाजन चाँदी, प्लैटिनम, पैलेडियम धातुओं से एवं मैंगनीज़, कोबल्ट, लोहे, सीसे और चाँदी के ऑक्साइडों के संपर्क से हो जाता है। चाँदी के साथ प्रतिक्रियाओं की निम्न शृंखला आरम्भ होती है—

$$\left.\begin{array}{l} 2Ag + O_3 = Ag_2O + O_2 \\ Ag_2O + O_3 = 2Ag + 2O_2 \end{array}\right\}$$

काँच के चूरे के साथ हिलाने पर भी ओज़ोन का विभाजन हो जाता है।

ओज़ोन के साथ प्रतिक्रियायें—ओज़ोन प्रबल उपचायक गैस है—

(१) गन्धक द्विऑक्साइड को यह त्रिऑक्साइड में परिणत करता है—

$$3SO_2 + O_3 = 3SO_3$$

इस प्रतिक्रिया में ओज़ोन के पूरे अणु का उपयोग होता है।

(२) यह स्टैनस क्लोराइड को स्टैनिक क्लोराइड में परिणत करता है। इसमें भी पूरे अणु का उपयोग होता है—

$$3SnCl_2 + 6HCl + O_3 = 3SnCl_4 + 3H_2O$$

अन्य उपचयन-प्रतिक्रियाओं में ओज़ोन का एक ऑक्सीजन परमाणु ही काम आता है—

$$\left.\begin{array}{l} O_3 = O_2 + O \\ य + O_3 = यO + O_2 \end{array}\right\}$$

(३) सजल आयोडीन से आयोडिक ऐसिड, सजल गन्धक से सलफ्यूरिक ऐसिड, फॉसफोरस से फॉसफोरिक ऐसिड और आर्सेनिक से आर्सेनिक ऐसिड (सब से उच्चतम ऑक्सि-ऐसिड) बनते हैं—

$$I_2 + H_2O + 5O_3 = 2HIO_3 + 5O_2$$
$$S + H_2O + 3O_3 = H_2SO_4 + 3O_2$$
$$2P + 3H_2O + 5O_3 = 2H_3PO_4 + 5O_2$$
$$2As + 3H_2O + 5O_3 = 2H_3AsO_4 + 5O_2$$

(४) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ ओज़ोन के योग से क्लोरीन मुक्त होता है, इसी प्रकार हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड से ब्रोमीन और हाइड्रो-आयोडिक ऐसिड से आयोडीन मुक्त होता है (आम्ल पोटैसियम आयोडाइड ले सकते हैं)

$$2HCl + O_3 = H_2O + O_2 + Cl_2$$
$$2KI + H_2O + O_3 = 2KOH + O_2 + I_2$$

अथवा

$$10HI + 4O_3 = 5I_2 + 4H_2O + H_2O_2 + 3O_2$$

(५) अमोनिया उपचित होकर अमोनियम नाइट्राइट या नाइट्रेट देती है—

$$NH_3 + 3O_3 = HNO_2 + H_2O + 3O_2$$
$$NH_3 + 4O_3 = HNO_3 + H_2O + 4O_2$$
$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3$$

(६) पोटैसियम फेरोसायनाइड़ का विलयन पोटैसियम फेरिसायनाइड में परिणत हो जाता है—

$$2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O_3 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH + O_2$$

(७) शुष्क आयोडीन ओज़ोन के योग से हरा सा चूर्ण देता है जो I_4O_9 है—

$$2I_2 + 9O_3 = I_4O_9 + 9O_2$$

(८) पोटैसियम आयोडाइड का क्षारीय विलयन ओज़ोन से आयोडेट, KIO_3 और परआयोडेट, KIO_4, देता है—

$$KI + 3O_3 = KIO_3 + 3O_2$$
$$KI + 4O_3 = KIO_4 + 4O_2$$

(९) हाइड्रोजन सलफाइड गैस और ओज़ोन के योग से सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$H_2S + 4O_3 = H_2SO_4 + 4O_2$$

लेड सलफाइड और ओज़ोन के योग से लेड सलफेट बन जाता है—

$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$$

(१०) जिन कार्बनिक यौगिकों में द्विगुण बन्ध (एथिलिनिक बन्धन)

होते हैं, उनके साथ ओज़ोन युक्त होकर विशेष रवेदार विस्फोटक पदार्थ देता है जिन्हें ओज़ोनाइड कहते हैं—

$$R-CH=CH-R' + O_3 \rightarrow \begin{array}{c} R-CH---CH-R' \\ | \qquad\quad | \\ O \qquad\quad O \\ \diagdown\ O \diagup \end{array}$$

$$CH_2=CH_2 + O_3 \rightarrow \begin{array}{c} CH_2---CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ O \qquad\quad O \\ \diagdown\ O \diagup \end{array}$$

एथिलीन ओज़ोनाइड

ये ओज़ोनाइड पानी के योग से ऐलडीहाइड देते हैं।

$$\begin{array}{l} R-CH-O \diagdown \\ \quad | \qquad\qquad O \\ R'-CH-O \diagup \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} RCHO \\ + \\ R'CHO \end{array} + H_2O_2$$

ओज़ोन का सूत्र—ओज़ोनाइडों के समान यौगिकों की रचना से स्पष्ट है, कि ओज़ोन में तीनों परमाणु परस्पर श्रृंखलाबद्ध हैं,—O–O–O–, अतः यह निम्न सूत्र से चित्रित किया जा सकता है—

$$\begin{array}{c} O-O \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

हमने प्रतिक्रियाओं में यह भी देखा कि ओज़ोन के अधिकतर एक परमाणु ऑक्सीजन का उपचयन में उपयोग होता है, अतः एक ऑक्सीजन अन्य दोनों ऑक्सीजनों से भिन्न होना चाहिये। इस युक्ति के आधार पर निम्न दो संगठनों का प्रस्ताव हुआ है—

$$O=O=O \qquad\qquad \begin{array}{c} O=O \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

एक ऑक्सीजन चतुः संयोज्य अन्य दो द्विसंयोज्य — दो ऑक्सीजन चतुःसंयोज्य और एक द्विसंयोज्य

ओज़ोन का जलीय विलयन नीले लिटमस को पहले तो लाल करता है, और बाद को नीरंग। संभवतः विलयन में ओज़ोनिक ऐसिड हो—

$$\begin{matrix} HO \diagdown \\ \quad\quad O=O \\ HO \diagup \end{matrix}$$

ओज़ोन और कास्टिक पोटाश के योग से एक पीला परौक्साइड, K_2O_4, भी बनता है जो बायर और विलिजर (Baeyer and Villiger) के मतानुसार पोटैसियम ओज़ोनेट है—

$$\begin{matrix} KO \diagdown \\ \quad\quad O=O \\ KO \diagup \end{matrix}$$

पर यह अम्ल के योग से ओज़ोन नहीं देता, केवल हाईड्रोजन परौक्साइड और ऑक्सीजन देता है।

ओज़ोन की पहिचान—ओज़ोन की पहिचान पारे द्वारा आसानी से जा सकती है। जैसा कहा जा चुका है, इसके संपर्क में आने पर पारे के रूप में परिवर्तन हो जाता है, और यह काँच पर चिपकने लगता है।

इसकी अन्य प्रतिक्रियायें दूसरे उपचायक पदार्थों के समान ही हैं, अतः उन पर बहुत विश्वास नहीं कर सकते। यदि कोई गैस पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से ठंढे तापक्रम पर ही आयोडीन मुक्त करे, पर वह गैस तप्त नली में प्रवाहित होने के बाद ठंढे तापक्रम पर आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन न दे, तो यह या तो ओज़ोन है या हाइड्रोजन परौक्साइड।

अब यदि पोटैसियम परमैंगनेट के बहुत हलके विलयन पर इस गैस का प्रभाव पड़ जाय तो यह हाइड्रोजन परौक्साइड है, पर यदि इस हलके परमैंगनेट विलयन पर प्रभाव न पड़े, तो यह ओज़ोन है।

"टेट्रा मेथिल बेस" (चतुः मेथिल, द्विएमिनो द्विफेनिल मेथेन) के मद्यिक विलयन से तर काग़ज़ ओज़ोन के योग से बैंजनी, नाइट्रोजन ऑक्साइड के योग से भूसे के रंग से पीले, और क्लोरीन या ब्रोमीन के योग से गहरे नीले पड़ जाते हैं। हाइड्रोजन परौक्साइड का इन पर असर नहीं होता।

बेंज़िडीन से तर काग़ज ओज़ोन से भूरे, नाइट्रोजन ऑक्साइडों से नीले और क्लोरीन से पहले नीले और बाद को लाल पड़ जाते हैं। हाइड्रोजन परौक्साइड का इन पर असर नहीं होता।

प्रश्न

१. वायु से व्यापारिक मात्रा में ऑक्सीजन कैसे प्राप्त करते हैं ? इसमें उपयोग होने वाले सिद्धान्त की विवेचना करो। (आगरा, १९४०)

२. हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन का सान्द्रीकरण कैसे करते हैं ? इसकी कुछ "अपचायक" प्रतिक्रियाओं का उल्लेख करो।

३. ओज़ोन बनाने की विधियाँ क्या हैं ? ओज़ोन और हाइड्रोजन परौक्साइड की तुलना करो ?

४. ओज़ोन का संगठन किस प्रकार निर्धारित किया जाता है ? ओज़ोनाइड क्या हैं ?

५. ओज़ोन की पहिचान किन प्रतिक्रियाओं द्वारा की जाती है ?

अध्याय २०

पंचम समूह के तत्त्व (२)—गन्धक

[Sulphur]

अति प्राचीन काल से गन्धक हमारा परिचित पदार्थ रहा है। यूनान और रोम के लोग गन्धक का उपयोग धुआँ देने में करते थे, और गन्धक धूम से कपड़ों को सफेद करना भी वे जानते थे। मध्य युग में गन्धक का उपयोग ओषधियों में भी होने लगा था। हमारे भारतवर्ष में द्राव-चूर्ण (बारूद) का सबसे पहले आविष्कार हुआ जो सुवर्चि (शोरा), गन्धक और सेहुड़ वृक्ष के कोयले से बनाया जाता था। अन्य देशों में भी गन्धक का उपयोग गोला बारूद में बहुत हुआ। जब से सलफ्यूरिक ऐसिड का व्यवसाय बढ़ा, गन्धक को अधिक महत्त्व प्राप्त हो गया, और आज तो गन्धक की सम्पन्नता के आधार पर ही देश की सम्पन्नता समझी जाती है।

अनेक स्थलों पर गन्धक मुक्त अवस्था में पाया जाता है। ज्वालामुखी के पार्श्व-प्रदेशों में यह बहुत मिलता है। यहाँ यह सलफर द्विऑक्साइड और हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बना करता है—

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

खनिजों में गन्धक सलफाइड और सलफेट रूप में पाता जाता है। माक्षिक या पायराइटीज़ों से गन्धक निकालना आसान है। ये माक्षिक धातुओं के सलफाइड हैं, जैसे लोहे माक्षिक, FeS_2, ताम्रमाक्षिक, Cu_2S, Fe_2S_3; ज़िंक ब्लेंड या यशद सलफाइड, ZnS; गेलीना या सीस सलफाइड, PbS। सलफेटों में तो जिप्सम या खिलखड़ी जो कैलसियम सलफेट, $CaSO_4 . 2H_2O$, है, अधिक प्रसिद्ध है, और बहुधा इससे गन्धक प्राप्त करने का प्रयत्न किया जाता है। भारी स्पार (heavy spar) $BaSO_4$; कसीस, $FeSO_4 . 7H_4O$; तूतिया $CuSO_4 . 5HO_2$, आदि और भी सलफेट हैं जो प्रसिद्ध हैं।

बहुधा यह देखा गया है कि जहाँ खानों में गन्धक होता है, वहाँ जिप्सम और कैलसियम कार्बोनेट दोनों पाये जाते हैं। ऐसा अनुमान है कि कार्बनिक पदार्थों द्वारा अपचित होकर जिप्सम ही गन्धक और कैलसियम कार्बोनेट में परिणत हो गया है।

$$2CaSO_4 + 3C = 2CaCO_3 + 2S + CO_2$$

हमारे दैनिक व्यवहार की बहुत सी चीजों में भी गन्धक होता है। जैसे सरसों के तेल में, अंडे की सफेदी में। प्याज़ और लहसुन की झर भी गन्धक यौगिकों के कारण है। शरीर के बालों में भी गन्धक होता है। थोड़ा सा बाल लेकर परख नली में कास्टिक सोडा के साथ गलाओ। विलयन में कोई चाँदी की दुअन्नी-चवन्नी डालो। तुम देखोगे कि ये सिक्के काले पड़ गये क्योंकि Ag_2S बना।

गन्धक का व्यवसाय—सिसिली का गन्धक—सिसिली में जो प्राकृतिक गन्धक मिलता है, उसमें २४ प्रतिशत गन्धक होता है और शेष जिप्सम और मिट्टी होती है। जैसा ऊपर कहा जा चुका है, यह गन्धक जिप्सम के कार्बनिक यौगिकों द्वारा अपचित होने पर बना है। ऐसा हो सकता है कि प्रतिक्रिया में पहले कैलसियम सलफाइड बना हो, और फिर इस सलफाइड का उपचयन हुआ हो—

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$
$$2CaS + O_2 = 2CaO + 2S$$
$$2CaO + 2CO_2 = CaCO$$

चित्र १११—केलकेरोनी

गन्धकवाली शिलाओं को जब गरम किया जाता है, तो शुद्ध गन्धक पिघल कर नीचे को बह आता है। इस काम के लिये ईंटों की भट्टी बनाई जाती है जिसे केलकेरोनी (calcaroni) कहते हैं। यह भट्टी पहाड़ी के ढाल पर बनाते हैं। शिला के टुकड़ों को इसमें भर देते हैं, और थोड़ी थोड़ी दूर पर हवा के लिए मार्ग छोड़ देते हैं। भट्टी के ऊपर मुँह पर आग सुलगाते है। लगभग ३० प्रतिशत गन्धक के जलने पर इतनी गरमी पैदा होती हैं, जिससे शेष गन्धक गल जाता है। गला हुआ गन्धक लकड़ी के साँचों में इकट्ठा किया जाता है, और इन्हीं में इसे जमा लेते हैं।

इस ग़न्धक में लगभग दो प्रतिशत मिट्टी आदि होती है। सिसिली से यह गन्धक फ्रांस के नगर मारसाइ में शोधन के लिये भेजा जाता है।

गिल (Gill) भट्टी—यह केलकेरोनी भट्टी की अपेक्षा बहुत अच्छी है। इसमें कई प्रकोष्ठ होते हैं जिनकी छतें मिल कर एक गुम्बज सी हो जाती हैं। इस भट्टी में गन्धक वाली शिलाओं के टुकड़े और कुछ कोयले मिला कर रखते हैं। एक प्रकोष्ठ में गन्धक गलाया जाता है, और फिर इस प्रकोष्ठ में से हवा प्रवाहित की जाती है। यह हवा यहाँ से गरमी लेकर आगे बढ़ती है, और दूसरे प्रकोष्ठ में घुसती है जिसमें कुछ गन्धक जलता होता है। यह जलता हुआ गन्धक अपनी गरमी से भट्टी के शेष गन्धक को गला देता है। यहाँ से गरम गैसें और प्रकोष्ठों में घुसती हैं,

चित्र ११२—स्रवण विधि से गंधक शोधन

और इस प्रकार सब प्रकोष्ठों के गन्धक को गला देती हैं। इस भट्टी की अतः विशेषता यह है कि इसमें ताप की बरबादी नहीं होने पाती।

इस प्रकार प्राप्त गन्धक में २-१० प्रतिशत तक अशुद्धियाँ होती हैं। बहुत से कामों के लिये (जैसे सलफ्यूरिक ऐसिड का व्यवसाय) यह मामूली गन्धक ही अच्छा है, पर यदि बारूद के लिये गन्धक बनाना हो तो वह शुद्ध होना चाहिये। गन्धक के **शोधन** के लिये लोहे या आग्नेय ईंटों के भभकों का प्रयोग करते हैं। भभके को नीचे से गरम करते हैं। गन्धक की जो भापें उठती हैं उनकी गरमी से एक और डेग गरम होता रहता है, जिसमें भी कच्चा गन्धक भरा होता है। इस

चित्र ११३—फ्रैश या लूसियाना विधि

प्रकार भापों की गरमी बरबाद नहीं होने पाती। भभके में से गन्धक की भापें एक बड़े कमरे में जाती हैं। यहाँ ठंढी होने पर पहले तो ये **गन्धक पुष्प** (flowers) देती हैं, पर बाद को जब कमरा गरम हो उठता है, ये भापें द्रवीभूत होकर द्रव गन्धक देती हैं, जिन्हें लकड़ी के साँचों में ढाल लिया जाता है। गन्धक के इन ढोकों को "ब्रिमस्टोन" कहा जाता है।

लूसियाना (Louisiana) या फ्रैश (Frasch) विधि—अमरीका के लूसियाना और टेक्साज़ में भूमि के लगभग ५०० फुट नीचे गन्धक की शिलायें हैं। इन शिलाओं के ऊपर ६० फुट तक तो चूने का पत्थर है, और ४०० फुट तक ऊपर मिट्टी और बालू है। गन्धक का स्तर लगभग १२५ फुट मोटा है। इस स्तर में गन्धक ६०-७० प्रतिशत मात्रा में है। इस गन्धक को पृथ्वी की इतनी गहरायी में से प्राप्त करना बड़ी कठिन समस्या थी। बीच में पानी का स्तर भी पड़ता है, और इसलिये गन्धक के स्तर तक पहुँचना दुरूह था। यहाँ विषैली गैसें भी बहुत हैं, जिनके कारण वह काम करना और भी आपदासम्पन्न है। इस समस्या का समाधान हारमेन फ्रैश (Harman Frasch) नामक व्यक्ति ने किया।

फ्रैश विधि इस प्रकार है। दाब के भीतर अतितप्त करके पानी गन्धक स्तर तक भेजा जाता है। इसकी गरमी से गन्धक पिघल जाता है, और पिघले गन्धक और पानी का इमलशन संकुचित वायु की सहायता से ऊपर ले आया जाता है। इस काम के लिये समकेन्द्रक चार मोटे नल स्तर तक पहुँचाये जाते हैं। बाहरी दो नलों (१, २) में होकर १७०°-१८०° तक दाब (१४० पौंड) के भीतर गरम किया पानी बहाया जाता है। सब से बीच वाले नल (४) में होकर संकुचित हवा प्रवाहित होती है। जो बीच में एक नल (सं० ३) बचा उसमें से होकर गन्धक-पानी-हवा का झागदार इमुलशन ऊपर उठ आता है।

इस प्रकार के एक एक कुएँ से प्रति दिन ५०० टन गन्धक (९९.९५ प्रतिशत शुद्धता का) प्राप्त हो सकता है। यह गन्धक बहुत सस्ता पड़ता है।

इस विधि का मूल आधार यह है कि १४० पौंड दाब पर पानी का जो क्वथनांक है, वह गन्धक के द्रवणांक से अधिक है।

लोह माक्षिक से गन्धक प्राप्त करना—(१) मिट्टी के भभकों में

लोह माक्षिक को जब गरम किया जाता है, तो निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार गन्धक प्राप्त होता है—

$$3FeS_2 = Fe_3S_4 + 2S$$

(२) यदि लोह माक्षिक का जारण वायु की नियमित मात्रा में किया जाय, तो गन्धक द्विऑक्साइड के साथ साथ गन्धक भी मिलता है—

$$3FeS_2 + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2 + 3S$$

(३) यदि लोहे के सलफाइड को कार्बन द्विऑक्साइड के वातावरण में १०००° तक गरम करें, तो कुछ गन्धक मिलता है—

$$FeS + CO_2 = FeO + CO + S$$

लोह माक्षिक के जारण से बहुधा गन्धक द्विऑक्साइड तैयार करते हैं, और इसका उपयोग सलफ्यूरिक ऐसिड के व्यवसाय में किया जाता है।

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

क्षार-अवशेषों से गंधक प्राप्त करना—लीब्लांक विधि में जो क्षार-अवशेष कैलसियम सलफाइड होता है, उससे चान्स-क्लौस (Chance Claus) विधि द्वारा कुछ गन्धक प्राप्त करते हैं। इस अवशेष, CaS, को पानी में छितरा लेते हैं, और चूने के भट्टों में से निकले धूम (CO_2, नाइट्रोजन, आदि) द्वारा इसे प्रतिकृत करते हैं—

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

भट्टे के धूम में इतना नाइट्रोजन होता है, कि उसकी अपेक्षा से प्रतिक्रिया में बना H_2S बहुत कम है। अतः एक दूसरे कार्बोनेटर में फिर यह गैस प्रवाहित की जाती है जहाँ यह कैलसियम सलफाइड से प्रतिकृत होकर हाइड्रोसलफाइड बनाती है—

$$CaS + H_2S = Ca(HS)_2$$

जब पहले पात्र का सब कैलसियम सलफाइड विभाजित हो जाय, तो भट्टी का धूम वहाँ से हटा कर दूसरे कार्बोनेटर में प्रवाहित कर दिया जाता है—

$$Ca(HS)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S$$

इस प्रकार अब गैसीय मिश्रण में पहले की अपेक्षा दुगुना H_2S होता है। इस हाइड्रोजन सलफाइड को गैस की बड़ी टंकियों में पानी के ऊपर इकट्ठा कर लेते हैं (पानी पर एक तह तेल की रक्खी जाती है)। अब इस गैस में हवा मिलायी जाती है।

हवा और हाइड्रोजन सलफाइड के मिश्रण को ईंटों की बनी **क्लौस-भट्टी** में गरम करते हैं। इस भट्टी में लोहे का रन्ध्रमय ऑक्साइड भी होता है जो **उत्प्रेरक** का काम करता है। हाइड्रोजन सलफाइड के उपचयन से गन्धक मिलता है—

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

इस विधि से इंगलैण्ड में प्रतिवर्ष ३५,००० टन गन्धक प्राप्त किया जाता है।

"स्पेंटौक्साइड" से गंधक प्राप्त करना—कोल गैस के व्यवसाय में जो "स्पेंटौक्साइड" (Spentoxide) मिलता है उससे भी गन्धक प्राप्त किया जाता है। कोल गैस में थोड़ा सा हाइड्रोजन सलफाइड होता है। इस गैस को जब सजल फेरिक ऑक्साइड के ऊपर प्रवाहित करते हैं, तो फेरो-फेरिक सलफाइड, FeS, Fe_2S_3 बनता है। इसे ही स्पेण्टौक्साइड कहते हैं—

$$\left.\begin{array}{l} 2Fe(OH)_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O \\ \quad\quad\quad\text{अथवा} = 2FeS + S + 6H_2O \end{array}\right\}$$

जब फेरिक ऑक्साइड की शक्ति क्षीण हो जाय, तो इसे फिर हवा में खुला छोड़ दिया जाता है। ऐसा करने पर फेरिक ऑक्साइड "पुनर्जीवित" हो जाता है—

$$Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 6S$$

इस प्रकार की प्रतिक्रियाओं के कई बार होने पर "स्पेंटौक्साइड" में लगभग ५० प्रतिशत मुक्त गन्धक हो जाता है।

बहुधा इस गन्धक को जला कर गन्धक द्विऑक्साइड तैयार करते हैं, जिससे सलफ्यूरिक ऐसिड तैयार किया जाता है। यदि मुक्त गन्धक तैयार करना हो, तो कार्बन द्विसलफाइड के साथ स्पेंटौक्साइड को हिलाते हैं। गन्धक इस द्रव में घुल जाता है।

गंधक के रूपांतर—गन्धक अपने अनेक रूपांतरों के लिये प्रसिद्ध है। पर मणिभ विज्ञान के आधार पर इसके तीन रूपांतर ही माने जा सकते हैं—

ऐलफा-गन्धक—अष्टफलकीय या रॉम्भिक गन्धक।
बीटा-गन्धक—एकानताक्ष रवे (मोनोक्लिनिक गन्धक)
डेल्टा-गन्धक—अमणिभीय या बेरवा गन्धक

इन तीन वास्तविक रूपांतरों के अतिरिक्त कुछ रूपांतर और प्रसिद्ध हैं जैसे—(१) लचीला गन्धक

(२) नेक्रियस गन्धक

(३) श्लैष या कोलायडीय गन्धक

इनके अतिरिक्त द्रव गन्धक में भी दो रूप कम से कम पाये जाते हैं—

लेम्डा—गन्धक।

म्यू—गन्धक।

इन दोनों के अतिरिक्त तीसरा एक पाई-गन्धक भी संभवतः है।

गन्धक की वाष्प में भी संभवतः ४ रूपान्तर हैं—S_8, S_6, S_4 और S_2। गन्धक के विलयन में भी इनमें से कई अणु उपस्थित हैं।

ठोस गन्धक के दो रूप ही स्थायी हैं, एक तो राम्भिक या ऐलफा-गन्धक जो ९५.५° के नीचे स्थायी है, और दूसरा मोनोक्लिनिक (एकानताक्ष) या बीटा-गन्धक जो ९५.५° के ऊपर और १२०° के नीचे स्थायी है। नीचे के वक्र में दोनों गन्धकों का वाष्पदाब भिन्न भिन्न तापक्रमों पर दिया हुआ है। द्रव गन्धक का वाष्प दाब भी भिन्न भिन्न तापक्रमों पर चित्रित किया गया है। इन वक्रों के परस्पर संयोग पर जो त्रिक्‌बिन्दु (triple point) मिलते हैं, वे ९५.५°, ११४.५°, और १२०° पर हैं। इन पर निम्न गन्धक की तीन तीन कलायें साम्य में स्थित हैं—

चित्र ११४—गन्धक-साम्य का वक्र

९५.५°—रॉम्भिक गन्धक, एकानताक्ष गन्धक, गन्धक वाष्प।

१२०°—एकानताक्ष गन्धक, द्रव गन्धक, गन्धक वाष्प।

११४·५°—अतितप्त रॉम्भिक, अतिशीतकृत द्रव, और एकानताच्च गन्धक वक्रों के बीच में स्थित जो क्षेत्रफल हैं, वे यह बताते हैं, कि किन किन तापक्रम और दाब की स्थिति में प्रत्येक गन्धक की कला स्थायी है।

ऐलफा-गन्धक या रॉम्भिक गन्धक—जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है, यह अष्टफलकीय रॉम्भिक गन्धक ९५·५° (साधारण दाब पर) के नीचे के तापक्रमों पर ही स्थायी है। अतः गन्धक के किसी भी रूप को बहुत समय तक साधारण वायु के तापक्रम पर रख छोड़ा जाय, तो यह धीरे धीरे ऐलफा-गन्धक में परिणत हो जायगा। यदि गन्धक को ९५·५° के नीचे के तापक्रमों पर मणिभीकृत किया जाय, तो मणिभ भी ऐलफा-गन्धक के ही मिलेंगे। कार्बन द्विसलफाइड में गन्धक घोल कर धीरे धीरे द्विसलफाइड को उड़ने दिया जाय तो अष्टफलकीय मणिभ रॉम्भिक या ऐलफा-गन्धक के मिलते हैं। जो प्राकृतिक गन्धक मिलता है वह भी ऐलफा-गन्धक है।

चित्र ११५—रॉम्भिक गन्धक

ऐलफा-गन्धक का घनत्व २.०६ है, इसका द्रवणांक ११२·८° (अथवा ११४·५° ?) है। यदि तेजी से पिघलाया जाय, तो यह गन्धक बिना एकानताच्च गन्धक में परिणत हुये, इस तापक्रम पर पिघलता है। (यदि धीरे धीरे तापक्रम बढ़ाया जायगा, तो रॉम्भिक गन्धक एकानताच्च में परिणत होगा और फिर १२०° पर पिघलेगा)।

यह गन्धक पानी में अविलेय है, ईथर और एलकोहल में बहुत कम विलेय है, पर कार्बन द्विसलफाइड, गन्धक क्लोराइड (S_2Cl_2) और गरम बैंज़ीन या गरम तारपीन में आसानी से घुल जाता है।

गन्धक-पुष्प में भी लगभग ७० प्रतिशत रॉम्भिक गन्धक होता है। इसमें शेष अमणिभ गन्धक होता है।

रॉम्भिक गन्धक के अणु में ८ गन्धक परमाणुओं का एक चक्र है।

बीटा-गन्धक या एकानताच्च (मोनोक्लिनिक) गन्धक—यह ९५·५° और १२०° के बीच में स्थायी है, और गन्धक को ९५·५° के ऊपर के तापक्रम पर मणिभीकृत करने पर मिलता है। इसके बनाने की साधारण विधि यह है कि गन्धक को पहले पिघला लिया जाय और फिर धीरे धीरे ठंढा होने दिया जाय। यदि गन्धक शुद्ध होगा, तो १२०° पर जमने

चित्र ११६—एकानताक्ष मणिभ

लगेगा (यदि अशुद्ध होगा, तो निचले तापक्रम पर जमेगा)। बहुधा द्रव के ऊपर जो पपड़ी जम जाती है, उसमें छेद कर दिया जाता है, और इस छेद में होकर अन्दर का द्रव उँड़ेल देते हैं। भीतर का गरम भाग ठंढे होने पर एकानताक्ष या बीटा गन्धक के सुई के से मणिभ देता है। इनका रंग चटक पीला होता है, और ये पारदर्शक होते हैं। कुछ दिनों रख छोड़ने पर ये अपारदर्शक, भंगुर और नीबू के पीले रंग से हो जाते हैं।

बीटा-गन्धक को तेजी से गरम किया जाय तो यह ११६·२५° पर पिघलता है, और इसका घनत्व १·६६ है। यह पानी में अविलेय है, पर कार्बन द्विसल-फाइड में यह अच्छी तरह विलेय है। परन्तु विलयन के उड़ाने पर ऐलफा-गन्धक मिलता है, न कि बीटा-गन्धक।

डेल्टा-गन्धक या अमणिभ गन्धक—जब रासायनिक विधि से गन्धक का अवक्षेपण किया जाता है, जैसे कैलसियम पंचसलफाइड के विलयन को आम्ल करने पर या ठंढे तापक्रम पर हाइड्रोजन सलफाइड का उपचयन करने पर, तो अमणिभ या डेल्टा-गन्धक मिलता है। यह कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है। यह गन्धक रंग में लगभग श्वेत होता है, इसे "गन्धक-दुग्ध" भी कहते हैं। गरम करने पर अथवा कुछ वर्ष तक रख छोड़ने पर यह ऐलफा-गन्धक में परिणत हो जाता है।

गामा-गन्धक, या लचीला गन्धक—यदि गन्धक गला कर २००° तक गरम किया जाय और फिर इसे पानी में छोड़ दिया जाय, तो लचीला गन्धक मिलता है। यदि गन्धक शुद्ध हो तो यह पीले रंग का होता है, पर साधारण गन्धक का उपयोग करने पर यह काले रंग का मिलता है। यह सरेस या रबर के समान पारदर्शक और लचीला पदार्थ है—खींचने पर बढ़ता है। कुछ दिनों रख छोड़ने पर यह कड़ा पड़ जाता है। यह कार्बन द्विसल-फाइड में **अविलेय** है। यह गामा-गन्धक वस्तुतः एक जेल (gel) है।

पहले ऐसी धारणा थी कि लचीला गन्धक अतिशीतकृत म्यू-गन्धक है। यदि ऐसा होता तो यह अस्थायी म्यू—रूपान्तर दूसरे स्थायी रूपान्तरों की अपेक्षा कार्बन द्विसलफाइड में अधिक विलेय होना चाहिये था,

पर ऐसा नहीं है। द्रव गन्धक में टिंडल-प्रभाव (Tyndall effect) भी व्यक्त होता है, और इसलिये संभवतः यह म्यू-गन्धक द्रव का लेम्डा-गन्धक द्रव में आलंबन (suspension) है। यह कोलायडीय विलयन जमने पर जेल देता है।

लचीले गन्धक के भौतिक गुण भी यही सिद्ध करते हैं कि यह एक जेल है। एक्स-रश्मि द्वारा निरीक्षण करने पर पता चलता है कि इस लचीले गन्धक में गन्धक परमाणुओं की लम्बी शृंखला है।

श्लैष या कोलायडीय गन्धक—यह हाइड्रोजन सलफाइड और सलफ्यूरस ऐसिड की प्रतिक्रिया से बनाया जाता है—

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

अथवा सोडियम थायोसलफेट को ऐसिड से आम्ल करने पर भी गन्धक श्लैष या कोलायडीय रूप में प्राप्त होता है—

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2 + S$$

यह दूधिया रंग का विलयन होता है जिस पर ऋणात्मक आवेश है। कोलायडीय विलय में फिटकरी का विलयन डालने पर गन्धक अवक्षिप्त हो जाता है।

नैक्रियस गन्धक(Nacreous) —इसके पत्रों में सीपी की सी आभा होती है। गरम बैंज़ीन में गन्धक घोलने पर विशेष सावधानी से मणिभीकरण करने पर यह प्राप्त हो जाता है। यह भी है तो एकानताक्ष पर मणिभ के कोण बीटा-गन्धक के मणिभ के कोणों से भिन्न हैं।

द्रव गन्धक के रूपान्तर—यदि गन्धक ले कर गलाया जाय तो १२०°—१३०° के बीच में स्वच्छ एम्बर रंग का पानी सा **पतला** द्रव मिलता है। पर यदि इसे १६०° तक गरम किया जाय तो यह सहसा बहुत **गाढ़ा** पड़ जाता है। पर और अधिक गरम करने पर यह और अधिक पतला पड़ जाता है, और इसका रंग गहरा लाल-भूरा हो जाता है।

ये सब परिवर्त्तन संभवतः द्रव गन्धक के दो रूपान्तरों के कारण हैं—एक तो लैम्डा-गन्धक, और दूसरा म्यू गन्धक,

$$S_{ले} \rightleftharpoons S_{म्यू}$$

ये दोनों प्रकार के द्रव गन्धक संभवतः एक दूसरे में पूर्णरूप से मिश्र्य नहीं हैं। एम्बर रंग का पतला द्रव संभवतः शुद्ध लैम्डा-गन्धक है। यह

ठंढा होने पर एकानताक्ष गन्धक देता है। जैसे जैसे तापक्रम बढ़ाया जाता है, द्रव गन्धक में म्यू-गन्धक की मात्रा बढ़ती जाती है। क्वथनांक के निकट ३०% से अधिक द्रव म्यू-गन्धक बन जाता है। म्यू-गन्धक को शीघ्रता से ठंढा किया जाय, तो यह लचीला गामा-गन्धक देता है। पर यदि इस म्यू-गन्धक को धीरे धीरे ठंढा करें तो पहले यह लैम्डा-गन्धक में परिणत होता है, और फिर जमने पर एकानताक्ष गन्धक देता है। भिन्न भिन्न तापक्रमों पर म्यू गन्धक की मात्रा इस प्रकार है—१२०° पर ३·६%, १६०° पर ११%, ४४४·७° पर ३०% से अधिक .

गन्धक-वाष्प—गन्धक ४४४.५५° पर उबलता है, और इसकी वाष्पें गहरे लाल रंग की होती हैं। इन वाष्पों को यदि ज़ोरों से गरम किया जाय तो यह पीले रंग की हो जाती हैं। सन् १८३२ में ड्यूमा (Dumas) ने पता लगाया कि ५२४° पर इसका वाष्प घनत्व ६५ है, अर्थात् अणुभार १६० है। इस आधार पर इसका अणु S_6 होता है। यदि तापक्रम और बढ़ाया जाय तो घनत्व गिरने लगता है, और ड्यूमा की धारणा के आधार पर S_4 और S_2 अणु बनते हैं। सन् १८८० में बिल्ट्ज (Biltz) ने निम्न अंक वाष्प-घनत्व के संबंध में प्राप्त किये—

तापक्रम ४६८°	५२४°	रक्तताप
घनत्व ११३	१०२	३२
सूत्र S_7 से अधिक	S_6 से अधिक	S_2

बिल्ट्ज की धारणा है कि लगभग प्रत्येक तापक्रम पर निम्न साम्य स्थापित होता है

$$S_8 \rightleftarrows 4S_2$$

अर्थात् अष्ट-परमाणुक अणु सीधे ही द्वय-परमाणुक अणुओं में परिणत होते हैं, S_7, S_6, S_4 आदि की कल्पना व्यर्थ है। क्वथनांक पर भी सब अणु S_8 नहीं होते।

कार्बन द्विसलफाइड या गन्धक क्लोराइड के वाष्पदाब का घुले हुए गन्धक द्वारा अवनमन देखने पर भी यही धारणा पुष्ट होती है, कि विलयनों में गन्धक का अणु S_8 है।

ब्लायर (Bleier) और कोह्न (Kohn) ने १९०० में यह देखा कि दाब कम करके गन्धक का क्वथनांक कम करा दिया जाय, और फिर

इस प्रकार प्राप्त वाष्पों का घनत्व निकाला जाय, तो वाष्पघनत्व बढ़ जाता है। २ मि० मी० दाब पर प्राप्त वाष्प का १६३° पर जो घनत्व है, उसके आधार पर गन्धक के अणु में ७·८५ परमाणु होने चाहिये। कुछ लोगों की धारणा निम्न साम्य के पक्ष में है—

$$S_8 \rightleftharpoons S + S_2 \rightleftharpoons 4S_2$$

नर्न्स्ट (Nernst) के प्रयोगों से पता चलता है कि १६००-२०००° तापक्रम के निकट लगभग ४५% अणु गन्धक परमाणु में परिणत हो जाते हैं—

$$S_2 \rightleftharpoons 2S$$

गन्धक के रासायनिक गुण—गन्धक हवा में जल कर नीली ज्वाला देता है, और गन्धक द्विऑक्साइड बनता है—

$$S_{\text{ए}} + O_2 \rightleftharpoons SO_2 + \text{७१.०८०}$$

प्रतिक्रिया में थोड़ा सा त्रिऑक्साइड भी बनता है—

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

गन्धक २५०° पर जलने लगता है। ज्वलनबिन्दु इतना कम होने के कारण इसका उपयोग दियासलाइयों में होता है। एकानताक्ष गन्धक के हवा में जलने पर कुछ अधिक ताप विसर्जित होता है—

$$S_{\text{बी}} + O_2 = SO_2 + \text{७१, ७२० केलॉरी।}$$

ऑक्सीजन के वातावरण में जलने पर गन्धक सुन्दर बैंगनी रंग की ज्वाला देता है।

ऐसे पदार्थों के साथ मिलने पर जो आसानी से ऑक्सीजन दे सकते हैं, जैसे शोरा, पोटैसियम क्लोरेट आदि, यह विस्फोटक चूर्ण देता है। साधारण बारूद में १ भाग गन्धक, एक भाग कोयला और ६ भाग पोटैसियम नाइट्रेट होता है।

गन्धक फॉसफोरस से संयुक्त होकर फॉसफोरस पंचसलफाइड, P_2S_5, आर्सेनिक के साथ आर्सीनियस सलफाइड, As_2S_3, और कार्बन के साथ कार्बन द्विसलफाइड, CS_2, देता है। अनेक धातुओं के साथ संयुक्त होकर सलफाइड बनाता है जो संगठन में ऑक्साइडों से मिलते जुलते हैं।

H_2O	PbO	FeO	Fe_2O_3	HgO
H_2S	PbS	FeS	Fe_2S_3	HgS

हैलोजनों के साथ गन्धक अनेक प्रकार के यौगिक जैसे SF_6, S_2Cl_2 आदि देता है।

गन्धक पर पानी और उपचायक अम्लों को छोड़ कर शेष अम्लों की प्रतिक्रिया नहीं होती है। सान्द्र नाइट्रिक और सलफ्यूरिक ऐसिडों के योग से गन्धक धीरे धीरे उपचित होकर सलफ्यूरिक ऐसिड या द्विऑक्साइड बन जाता है—

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_4 = 2H_2O + 3SO_2$$

क्षारों के साथ गन्धक सलफाइड और थायोसलफेट देता है। कॉस्टिक पोटाश के साथ पहले तो पोटैसियम थायोसलफेट और सलफाइड बनते हैं—

$$6KOH + 4S = K_2S_2O_3 + 2K_2S + 3H_2O$$

फिर पोटैसियम सलफाइड कुछ और गन्धक से मिल कर पञ्चसलफाइड K_2S_5, बनाता है जो भूरे रंग का है।

$$K_2S + 4S = K_2S_5$$

इसी प्रकार चूने और गन्धक के योग से कैलसियम थायोसलफेट और कैलसियम पंचसलफाइड बनते हैं—

$$3CaO + 12S = CaS_2O_3 + 2CaS_5$$

गन्धक के उपयोग—गन्धक का व्यवसाय में और दवाइयों के बनाने में बड़ा उपयोग है। काग़ज़ के कारखानों में लुगदी को नीरंग करने के लिये गन्धक से बने कैलसियम और मेगनीशियम बाइसलफाइट का उपयोग होता है। गन्धक का चूर्ण पौधों के नाशक कीड़ों को मारने में काम आता है। सलफ्यूरिक ऐसिड का तो समस्त व्यवसाय इसी पर निर्भर है। रबर को वल्केनाइज करने में भी इसका व्यवहार होता है (इस काम के लिये गन्धक को गंन्धक क्लोराइड में परिणत करते हैं)। गोला बारूद के कारखानों में और आतिशबाजी के मसालों में इसका उपयोग होता है। दियासलाई के व्यवसाय में तो गन्धक और फॉसफोरस ही मुख्य है। गन्धक आयंटमेंट (मलहम) त्वचा के रोगों में काम आता है। अनेक रंगों के तैयार करने में गन्धक और उसके यौगिकों का व्यवहार होता है।

गन्धक का परमाणुभार और संयोज्यता—गन्धक के अनेक वाष्प-शील यौगिकों का वाष्प-घनत्व निकालने पर गन्धक का परमाणुभार ३२

ठहरता है। कोई भी गन्धक यौगिक ऐसा नहीं है जिसमें प्रतिग्राम अणु गन्धक की मात्रा ३२ से कम हो। रिचार्ड्स (Richards) ने सोडियम कार्बोनेट की ज्ञात मात्रा को सोडियम सलफेट में परिणत किया। दोनों की मात्राओं के अनुपात के आधार पर उससे गन्धक का परमाणुभार निश्चित किया। सिलवर सलफेट को हाइड्रोजन क्लोराइड के प्रवाह में गरम करके उसने सिलवर क्लोराइड बनाया। दोनों की मात्राओं के अनुपात पर उसने परमाणुभार ३२.०६ निर्धारित किया।

गन्धक धातुओं और अधातुओं के योग से अनेक प्रकार के यौगिक देता है। अधातुओं के साथ बने यौगिक अध्रुवीय (nonpolar) होते हैं। धातुओं के साथ बने यौगिक बहुधा ध्रुवीय (polar) होते हैं। जैसा कहा जा चुका है, गन्धक के परमाणु में ऋणाणु उपक्रम $१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{४}.$ अर्थात् २, ८, ६ है। बाह्यतम कक्ष में दो ऋणाणु और हों तो यह संतृप्त हो जाता है (२, ८, ८)। इस प्रकार यह दो ऋणाणु लेकर ध्रुवीय यौगिक बनाता है —

$$S + २ऋ = S^{--}$$

इस प्रकार ध्रुवीय यौगिकों (जैसे सलफाइड) में इसकी संयोज्यता २ है। इसके सहसंयोज्य यौगिकों के लिये इसके पास ६ ऋणाणु हिस्सा लगाने के लिये हैं। अतः गन्धक की अधिकतम संयोज्यता ६ हो सकती है—अर्थात् गन्धक के चारों ओर १२ ऋणाणुओं का एक वलय बन जाता है।

```
      F
   F : ·· : F
  F  :  S  :  F
      ..
      F
```

$$SF_6$$

बाहर ऋणाणुओं का वलय' बहुधा अपवाद रूप से ही मिलता है, अधिकतर तो आठ ऋणाणुओं का वलय ही पाया जाता है।

हाइड्रोजन सलफाइड, या सलफुरेटेड हाइड्रोजन, H_2S— बहुत से कार्बनिक पदार्थों के खोह जाने पर (putrefy) जो दुर्गन्धमय गैसें निकलती हैं उनमें से हाइड्रोजन सलफाइड भी एक है। सन् १७७७ में शीले (Scheele) ने इस गैस की पहले बार विवेचना की। यह गैस निम्न प्रतिक्रियाओं द्वारा बनायी जा सकती है—

(१) हाइड्रोजन और उबलते हुये गन्धक के योग से—

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$

(२) हाइड्रोजन और सलफाइडों के योग से—

$$Sb_2S_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2S \uparrow$$

(३) सलफाइडों पर पानी या अम्ल के प्रभाव से —

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S \uparrow$$

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S \uparrow$$

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S \uparrow$$

(४) कार्बनिक द्रव्यों और गन्धक के योग से, जैसे वैसलीन या मोम को गन्धक के साथ गरम करके।

प्रयोगशालाओं में गुणात्मक विश्लेषण में हाइड्रोजन सलफाइड गैस का बहुत उपयोग होता है। इसके बनाने के लिये "किप-उपकरण" (Kipp's apparatus) का बहुत प्रयोग होता है। इस उपकरण में एक पर एक, इस प्रकार तीन काँच के गोले होते हैं। नीचे वाले दो गोले तो आपस में जुड़े रहते हैं, पर ऊपर वाला गोला अलग होता है। इसमें एक लम्बा नल होता है, जो नीचे वाले गोले तक आता है। बीच वाले गोले में एक नली और स्टॉप कॉक होता है जिससे गैस निकाली जा सकती है। बीच वाले गोले में लोह माक्षिक या आयरन सलफाइड के बड़े बड़े टुकड़े रखते हैं, और ऊपर वाले गोले में होकर नीचे वाले गोले में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड भरा जाता है। सलफ्यूरिक ऐसिड फेरस सलफाइड के संसर्ग में आते ही हाइड्रोजन सलफाइड गैस देता है—

चित्र ११७—किप-उपकरण

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$

यह गैस बीच के गोले में भर जाती है। धीरे धीरे जब गैस का दाब अधिक हो जाता है, तो ऐसिड इस दाब के कारण ऊपर वाले गोले में उठ आता है, ऐसा होने पर ऐसिड फेरस सलफाइड पर से अलग हो जाता है, और प्रतिक्रिया बन्द हो जाती है। स्टॉप कॉक खोल कर गैस बाहर निकाल

लेते हैं। ऐसा करने पर बीच वाले गोले के भीतर गैस का दाब फिर कम हो जाता है, और इसलिये ऊपर वाले गोले का ऐसिड फिर नीचे वाले गोले में होता हुआ बीच वाले गोले में फेरस सलफाइड के संपर्क में आ जाता है। इस प्रकार का क्रम चलता रहता है। इस उपकरण में सुविधा यह है, कि उतना ही फेरस सलफाइड खर्च होता है, जितनी गैस चाहिये। प्रतिक्रिया उतनी ही देर रहती है, जितनी देर हम गैस का उपयोग करते हैं।

शुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड—फेरस सलफाइड से बना हाइड्रोजन शुद्ध नहीं होता (काम लाते समय इसे पानी में होकर प्रवाहित करते हैं)। यदि शुद्ध गैस चाहिये तो एंटीमनी सलफाइड, Sb_2S_3, और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड (२ भाग सान्द्र ऐसिड में १ भाग पानी मिला करें) का उपयोग करना चाहिये—

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S$$

उपयोग से पूर्व इस गैस को भी पानी में धोना आवश्यक है।

शुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड कैलसियम या मेगनीशियम सलफाइड को ऐसिड से प्रभावित करके भी बना सकते हैं—

$$MgS + 2HCl = MgCl_2 + H_2S$$

मेगनीशियम हाइड्रोसलफाइड को ६०° तक गरम करने पर भी शुद्ध गैस निकलती है—

$$Mg(HS)_2 + H_2O = MgO + 2H_2S$$

मेगनीशियम हाइड्रोसलफाइड मेगनीशिया को पानी में आलसित करके फेरस सलफाइड द्वारा बनाये गये अशुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड के योग से बनता है—

$$MgO + 2H_2S \rightleftharpoons Mg(HS)_2 + H_2O$$

यदि और शुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड प्राप्त करना हो तो द्रव वायु के योग से हाइड्रोजन सलफाइड को जमा ले। यह गैस तो ठोस हो जायगी, और इसके साथ जो हाइड्रोजन आदि अशुद्धियाँ हैं, वे न जमेंगी। इस प्रकार ये अलग हो जायंगी। अब ठोस हाइड्रोजन सलफाइड को गरम करें तो पहले जमी हुई अशुद्धियाँ उबल कर बाहर आवेंगी। थोड़ी देर के बाद शुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड निकलेगा।

हाइड्रोजन सलफाइड के गुण—हाइड्रोजन सलफाइड नीरंग गैस है जिसमें सड़े अंडे की सी दुर्गन्ध होती है। यदि गैस शुद्ध हो, तो उसमें इतनी तीव्र दुर्गन्ध नहीं होती। यह गैस बहुत विषैली है। १००० भाग हवा में १ भाग यह गैस हो, तो इस हवा में मृत्यु तक हो सकती है। हलके क्लोरीन को सूँघ कर इसका विषैला प्रभाव कुछ दूर किया जा सकता है।

यह गैस हवा की अपेक्षा थोड़ी भारी है। हाइड्रोजन की अपेक्षा इसका घनत्व १७ है। यह आसानी से द्रवीभूत की जा सकती है। इसका क्वथनांक -६१° है और हिमांक -८२.९°। पानी में ०° पर ४.४ आयतन और १५° पर ३.२ आयतन घुलती है।

आवर्त्त संविभाग के नियम के आधार पर पानी का द्रवणांक और क्वथनांक हाइड्रोजन सलफाइड से कम होना चाहिये। पर ऐसा नहीं है। यह इसलिये कि पानी का अणु गुणित है—$(H_2O)_2$ या $(H_2O)_3$। हाइड्रोजन सलफाइड का अणु गुणित नहीं है।

हाइड्रोजन सलफाइड हवा में आसानी से जलता है और जलने पर नीली ज्वाला निकलती है। प्रतिक्रिया के पदार्थ ऑक्सीजन की मात्रा पर निर्भर हैं—

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$
$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

इनमें से पहली प्रतिक्रिया का उपयोग "चान्स-क्लौस विधि" में किया जाता है जिसका उल्लेख पहले किया जा चुका है।

हाइड्रोजन सलफाइड हैलोजनों के योग से गन्धक और तत्संबंधी अम्ल देता है—

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$
$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S$$

हाइड्रोजन सलफाइड धातुओं के लवणों के विलयनों के साथ सलफाइड बनाता है। इनमें से कुछ सलफाइड पानी में विलेय हैं (इनके अवक्षेप नहीं आते, जैसे Na_2S, CaS), कुछ सलफाइड ऐसिडों में नहीं घुलते (As_2S_3, CuS, HgS), और कुछ ऐसिडों में घुलते हैं, पर अमोनिया विलयन में नहीं घुलते (जैसे FeS, MnS, ZnS आदि)। इन सलफाइडों के रंग भी कई प्रकार के होते हैं—HgS काला, As_2S_3 सुनहरा,

Sb_2S_3 नारंगी, CdS पीला, ZnS सफेद, MnS मांस के रंग सा इत्यादि। इस आधार पर प्रयोग-रसायन के परीक्षण में इनका महत्व विशेष है।

हाइड्रोजन सलफाइड अच्छा अपचायक रस भी है। यह फेरिक क्लोराइड को फेरस क्लोराइड में परिणत कर देता है—

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$$

यह पोटैसियम द्विक्रोमेट को क्रोमियम लवण में परिणत कर देता है—

$$K_2Cr_2O_7 = K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

$$H_2S + O = H_2O + S$$

अतः

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 + 3H_2S = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3S$$

हाइड्रोजन सलफाइड धातुओं के साथ गरम किये जाने पर हाइड्रोजन देता है और सलफाइड बनते हैं—

$$Sn + H_2S = SnS + H_2$$

हाइड्रोजन सलफाइड बहुत निर्बल अम्ल है जिसमें आयनों का विच्छेदन निम्न प्रकार होता है—

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$\text{अतः} \quad क = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = ०\text{·}९१ \times १०^{-७}$$

$$\text{और} \quad HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$$

$$\text{अतः} \quad क_2 = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} = १\text{·}२ \times १०^{-१५}$$

$$\therefore \; क_1 \times क_2 = १\text{·}१ \times १०^{-२२} = \frac{[H^+]^२[S^{--}]}{[H_2S]}$$

$$\therefore \; S^{--} = \frac{[H_2S] \times १\text{·}१ \times १०^{-२२}}{[H^+]^२}$$

यदि विलयन हाइड्रोजन सलफाइड से संतृप्त हो तो H_2S की सान्द्रता $= ०\text{·}१M$

$$\therefore \; S^{--} = \frac{१\text{·}१ \times १०^{-२३}}{[H^+]^२}$$

इस प्रकार स्पष्ट है, कि दूसरे वर्ग में, जिसमें विलयन काफी आम्ल होता है (अर्थात् $[H^+]$ की मात्रा काफी अधिक है), सलफाइड आयन की मात्रा कम होती है, और वे ही सलफाइड अवक्षिप्त होते हैं, जिनका विलेयता गुणनफल बहुत कम है (जैसे HgS, CuS आदि)। चौथे वर्ग में वे सलफाइड अवक्षिप्त होंगे जिनका विलेयता गुणक सापेक्षतः अधिक होगा। कुछ सलफाइडों की विलेयतायें और विलेयता गुणनफल नीचे दिये जाते हैं—

सलफाइड	०° पर विलेयता (ग्राम/लीटर)	विलेयता गुणनफल
AgS	$१·३७ \times १०^{-६}$	$१·६ \times १०^{-४९}$
CuS	$३·३६ \times १०^{-६}$	$८·५ \times १०^{-४५}$
HgS	$१·२५ \times १०^{-७}$	$४·० \times १०^{-५३}$
PbS	$८·६ \times १०^{-६}$	$४·२ \times १०^{-२८}$
Bi_2S_3	$१·८ \times १०^{-६}$	—
CdS	$१·३ \times १०^{-५}$	—
MnS	$६·०६ \times १०^{-५}$	$७·० \times १०^{-१६}$
FeS	$५·८७ \times १०^{-५}$	$१·५ \times १०^{-१९}$
ZnS	$६·८ \times १०^{-५}$	$१·२ \times १०^{-२३}$

हाइड्रोजन सलफाइड की पहिचान लेड ऐसीटेट से भिगोये हुये कागज द्वारा की जाती है। गैस के संपर्क में आने पर यह कागज काला पड़ जायगा क्योंकि प्रतिक्रिया में लेड सलफाइड, PbS, बनता है जो काला है।

हाइड्रोजन सलफाइड की मात्रा का आयतन-अनुमापन आयोडीन विलयन द्वारा किया जाता है। प्रतिक्रिया निम्न प्रकार है—

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

सलफाइड—इनका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। अधातुओं के सलफाइड अधिकतर अधातु और गन्धक के योग से बनाये जाते हैं। नाइट्रोजन सलफाइड, $N_4 S_4$, अवश्य अपवाद है जो क्लोरोफार्म में घुले गन्धक क्लोराइड, S_2Cl_2 और अमोनिया गैस के योग से बनता है।

धातुओं के सलफाइड बनाने में निम्न विधियों में से किसी का उपयोग किया जा सकता है—

१. धातु और गन्धक साथ साथ गला कर।
२. धातु के किसी यौगिक को गन्धक के साथ गला कर।
३. धातु के सलफेट को कार्बन द्वारा अपचित करके।
४. हाइड्रोजन सलफ़ाइड द्वारा अवक्षेपण करके।
५. क्षारों पर हाइड्रोजन सलफाइड के योग से।

$$Fe + S = FeS$$
$$2CuO + 2S = Cu_2S + SO_2$$
$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO \text{ (९००° पर)}$$
$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2HNO_3$$
तथ $$CaO + H_2S = CaS + H_2O$$
$$Ba(OH)_2 + H_2S = BaS + 2H_2O$$

इन सलफाइडों में सोडियम और पोटैसियम के सलफाइड ही विलेय हैं, (अन्यों के कुछ पोलिसलफाइड—बहुसलफाइड—भी विलेय हैं)। ये सलफाइड जल के संपर्क से उदविच्छेदित हो जाते हैं—

$$K_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2KOH + H_2S$$

और इस प्रतिक्रिया के कारण विलयनों में हाइड्रोजन सलफाइड की गन्ध आती है। पार्थिव क्षार तत्त्वों के सलफाइड पानी में अविलेय हैं, पर फिर भी उनका भी विभाजन हो जाता है—

$$CaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + H_2S$$

ऐल्यूमीनिअम और क्रोमियम के सलफाइडों का पानी द्वारा पूर्ण विभाजन हो जाता है—

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

पारे का सलफाइड हवा में गरम किये जाने पर पारा देता है—

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

कुछ सलफाइड जैसे आर्सेनिक और एण्टीमनी के हवा में जलते हैं, और ऑक्साइड देते हैं, ताम्र सलफाइड भी हवा में गरम होने पर ऑक्साइड देता है—

$$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$$
$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$$

पर कुछ सलफाइड हवा में गरम किये जाने पर सलफेट देते हैं—

$$BaS + 2O_2 = BaSO_4$$

ऐसिडों के योग से सलफाइड बहुधा हाइड्रोजन सलफाइड देते हैं—

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$
$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$$

पर पारे, सीसे, बिसमथ, ताँबे, और आर्सेनिक के सलफाइडों पर केवल नाइट्रिक ऐसिड का प्रभाव पड़ता है। प्रकृति में पाये जाने वाले कठोर सलफाइडों पर यह प्रभाव धीरे धीरे होता है। नाइट्रिक ऐसिड में ब्रोमीन मिलाने पर प्रतिक्रिया आसानी से होती है। पारे का सलफाइड अम्लराज या पोटैसियम क्लोरेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से आसानी से घुलता है। इन प्रतिक्रियाओं में नाइट्रेट, सलफेट और गन्धक बनता है—

$$CuS + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O + S$$
$$CuS + 8HNO_3 = CuSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

पोलिसलफाइड या बहुसलफाइड—यदि सोडियम, पोटैसियम, अमोनियम या कैलसियम सलफाइडों को गन्धक द्वारा प्रभावित करें, तो बहुधा गन्धक घुल जाता है, और पीला या गहरे या लाल रंग का विलयन बनता है। इन विलयनों में Na_2S_3, K_2S_5, $(NH_4)_2Sx$, CaS_5, आदि संगठनों के जो यौगिक बनते हैं, उन्हें बहुसलफाइड कहते हैं, क्योंकि इनमें संयोज्यता के साधारण अनुपात की अपेक्षा अधिक गन्धक होता है। प्रयोगशाला में पीले अमोनियम सलफाइड का बहुत उपयोग होता है। यह अमोनिया के विलयन में गन्धक पुष्प आलसित करके हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके बनाया जाता है। धीरे धीरे यह गन्धक घुल जाता है।

इन बहुसलफाइडों का संगठन निम्न प्रकार का है—

$$K—S—S—S—S—S—K$$

अथवा

$$K_2 \left[\begin{array}{ccc} S \nwarrow & & \nearrow S \\ & S & \\ S \swarrow & & \searrow S \end{array} \right]$$

हाइड्रोजन परसलफाइड—सन् १७७७ में शीले (Scheele) ने देखा कि यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन को बर्फ़ में ठंढा किया

जाय, और इसमें कैलसियम बहुसलफाइड का बिलयन धीरे धीरे छोड़ा जाय, तो एक पीला तेल पृथक् होता है, जो हाइड्रोजन परसलफाइड है—

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2$$

यदि कैलसियम बहुसलफाइड में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड छोड़ा जाय, तो केवल गन्धक अवक्षिप्त होगा—

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S + S$$

हाइड्रोजन परसलफाइड के पीले तेल में H_2S_2 के अतिरिक्त H_2S_3 भी है। ये दोनों अस्थायी पदार्थ हैं, और धीरे धीरे गन्धक और हाइड्रोजन सलफाइड में परिणत हो जाते हैं।

इस पीले तेल में तीक्ष्ण गन्ध होती है। इसका घनत्व १·७ है, यह बेंज़ीन और कार्बन द्विसलफाइड में विलेय है, पर एलकोहल में कम घुलता है और इसके द्वारा विभाजित भी हो जाता है।

सन् १८८५ में सेबातिये (Sabatier) ने मिश्रित हाइड्रोजन परसलफाइड को क्षीण दाब में स्रवित करके कई अंशों में पृथक् किया। ४०-१०० मि० मी० दाब के बीच में जो अंश मिला वह H_2S_2 और H_2S_4 के बीच का था—संभवतः H_2S_2 और घुले हुये गन्धक का मिश्रण था। सन् १९०८ में हॉन (Hohn) ने मिश्रित तेल में से दो अंश प्राप्त किये—(१) हाइड्रोजन त्रिसलफाइड—हलका पीला द्रव; घनत्व १·४९६, द्रवणांक −५२°, क्वथनांक ४३-५०°/४·५ मि० मी०। (२) हाइड्रोजन द्विसलफाइड H_2S_2 पीला द्रव, घनत्व १·३७६, क्वथनांक ७४°। यह दूसरा द्रव सापेक्षतः जल्दी विभाजित होता है। तेल में निम्न साम्य मिलता है—

$$S:S\begin{cases}H\\H\end{cases} \rightleftharpoons HS.SH$$

$$S:S:S\begin{cases}H\\H\end{cases} \rightleftharpoons S:SH.HS \rightleftharpoons H.S.S.S.H$$

गन्धक के फ्लोराइड—गन्धक फ्लोरीन गैस में स्वतः जल उठता है और एक नीरंग गैस **गन्धक षटफ्लोराइड**, SF_6, मिलती है। इसे १९०० में मोयसाँ (Moissan) और लेबो (Lebeau) ने तैयार किया था। यह गैस नाइट्रोजन की तरह निष्क्रिय है, पर उबलते हुये सोडियम द्वारा विच्छिन्न हो जाती है—

$$SF_6 + 8Na = Na_2S + 6NaF$$

इसका आपेक्षिक घनत्व ७३ है, और यह –५५° पर जमती है। गलित कॉस्टिक पोटाश, तप्त लेड क्रोमेट या ताँबे की भी इस पर कोई प्रतिक्रिया नहीं होती। हाइड्रोजन सलफाइड और गन्धक षट्फ्लोराइड के योग से हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और गन्धक मिलता है—

$$SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S$$

निष्क्रियता में यह फ्लोराइड कार्बन चतुःक्लोराइड के समान है क्योंकि दोनों में अधिकतम संयोज्यता द्वारा हैलोजन संयुक्त हैं।

गन्धक एक-क्लोराइड, S_2Cl_2—फॉसफोरस त्रिक्लोराइड के समान बनाया जाता है। सन् १८८४ में थामसन (Thomson) ने भभके में गन्धक गला कर उस पर क्लोरीन गैस प्रवाहित की—

$$S_2 + Cl_2 = S_2Cl_2$$

व्यापारिक मात्रा में यह कार्बन द्विसलफाइड और क्लोरीन के योग से बनाया जाता है—

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

इस प्रतिक्रिया में यह उत्पन्न कार्बन चतुःक्लोराइड तो मुख्य पदार्थ है, और गन्धक क्लोराइड गौण।

गन्धक एक-क्लोराइड पीला द्रव है जिसमें तीक्ष्ण दुर्गन्ध होती है। नम हवा में यह धुँआँ देती है। द्रव का घनत्व १.७०६ है और क्वथनांक १३८°। यह –८०° पर जमता है। इसका वाष्प घनत्व ६७.६ है। पानी के योग से इसमें निम्न प्रतिक्रिया होती है—

चित्र ११८—गन्धक एक-क्लोराइड तैयार करना

$$2S_2Cl_2 + 3H_2O = 4HCl + H_2S_2O_3 + 2S$$

यह प्रतिक्रिया धीरे धीरे होती है। थायोसलफ्यूरिक ऐसिड के अतिरिक्त इस प्रतिक्रिया में गन्धक के अनेक अन्य ऑक्सि ऐसिड भी बनते हैं (जैसे पंचथायोनिक ऐसिड, $H_2S_5O_6$ आदि)। धातुओं के साथ गरम करने पर यह विभाजित हो जाता है।

गन्धक क्लोराइड में ६६ प्रतिशत तक गन्धक आसानी से घुल जाता है। इस क्लोराइड का मुख्यतः उपयोग रबर के परिपक्व (वल्केनाइज) करने में है। इस काम के लिये बन्द कमरे में रबर को रखते हैं, और गन्धक क्लोराइड वाष्पों से संतृप्त करते हैं। अथवा बेंज़ीन में गन्धक क्लोराइड घोलते हैं, और फिर इससे रबर का योग कराते हैं।

संभवतः गन्धक एक-क्लोराइड में निम्न दो रूपों का साम्य है—

$$S \rightarrow S\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \rightleftharpoons Cl—S—S—Cl$$

गन्धक द्विक्लोराइड, SCl_2—गन्धक एक-क्लोराइड को क्लोरीन द्वारा संतृप्त करने पर यह बनता है—

$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2$$

यह गहरे लाल रंग का द्रव है। गरम करने पर यह गन्धक एक-क्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$2SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2$$

गन्धक चतुःक्लोराइड, SCl_4—यदि गन्धक एकक्लोराइड को –२२° तक ठंढा किया जाय और फिर देर तक क्लोरीन गैस से संतृप्त करें, तो यह बनता है। यह पीला-भूरा द्रव है। जम कर यह पीला सफेद ठोस पदार्थ देता है जिसका द्रवणांक –३०° है। यह अस्थायी पदार्थ है,—हवा के तापक्रम पर आते ही विभाजित हो जाता है—

$$2SCl_4 = S_2Cl_2 + 3Cl_2$$

पानी के साथ प्रतिक्रिया करके यह सलफ्यूरस और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$SCl_4 + 3H_2O = H_2SO_3 + 4HCl$$

गन्धक एक ब्रोमाइड, S_2Br_2--गन्धक और ब्रोमीन को बन्द नली में साथ साथ गरम करने पर यह बनता है। इसका क्वथनांक ५७°/०·२२ मि. मी., और द्रवणांक -४६° है। यह लाल रङ्ग का है।

गन्धक के आयोडाइड नहीं ज्ञात हैं।

गन्धक के ऑक्साइड--गन्धक के निम्न ऑक्साइड ज्ञात हैं जो गन्धक के किसी न किसी ऐसिड के अनुद या एनहाइड्राइड हैं—

ऑक्साइड	ऐसिड जिसका अनुद है
(१) गन्धक एकौक्साइड, SO	सलफौक्सिलिक, H_2SO_2
(२) गन्धक द्विऑक्साइड, SO_2	सलफ्यूरस, H_2SO_3
(३) गन्धक सेस्क्विऑक्साइड, S_2O_3	हाइपोसलफ़्यूरस, $H_2S_2O_4$
(४) गन्धक त्रिऑक्साइड, SO_3	सलफ़्यूरिक, H_2SO_4
(५) गन्धक सप्तौक्साइड, S_2O_7	परसलफ़्यूरिक, $H_2S_2O_8$
(६) गन्धक चतुःऑक्साइड, SO_4	एक-परसलफ्यूरिक, H_2SO_5

गन्धक एकौक्साइड, SO—गन्धक द्विऑक्साइड और गन्धक की मिश्रित वाष्पों में विद्युत् विसर्ग प्रवाहित करने पर यह बनता है। यदि गन्धक को ऑक्सीजन में कम दाब पर जलायें, तो द्विऑक्साइड के साथ यह भी थोड़ा सा बनता है। यह गैस नीरंग है, और बड़ी सुकुमार है अर्थात् पानी या चिकनाई के योग से शीघ्र विभाजित हो जाती है। १८०° पर यह १ मिनट में ही पूर्ण रूप से विभक्त हो जाता है। ऑक्सीजन के साथ मिला कर विद्युत् चिनगारी प्रविष्ट करते ही, यह द्विऑक्साइड में परिणत हो जाता है। क्षारों के योग से यह एक द्रव देता है जो संभवतः सोडियम सलफौक्ज़ेलेट, Na_2SO_2 हो।

$$2NaOH + SO = Na_2SO_2 + H_2O$$

यह द्रव नील रंग को विरंजित कर देता है।

गंधक सेस्क्विऑक्साइड या एकार्ध ऑक्साइड, S_2O_3—गलाये गये गन्धक त्रिऑक्साइड में १५° पर गन्धक घोलने पर यह बनता है। यह नील-हरे रंग का मणिभीय पदार्थ है जो धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड में घुल कर नीला विलयन देता है। यह भी अस्थायी पदार्थ है और शीघ्र विभक्त हो जाता है।

$$2S_2O_3 = 3SO_2 + S$$

इसका धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड में नीला विलयन कुछ रंगों (जैसे थायो-पायरोनिन) के व्यवसाय में काम आता है।

गन्धक द्विऑक्साइड, SO_2 —गन्धक जलाने से जो वाष्प उठती है, उससे हमारा परिचय पुराना है। इस वाष्प या धूम का उपयोग गन्दी हवा को शुद्ध करने और कपड़ों के रंगों को उड़ाने में किया जाता रहा है। सन् १७०२ में स्टाल (Stahl) ने यह देखा कि यह गैस क्षारों के संयोग से विचित्र लवण देती है जो सलफाइड और सलफेटों के बीच के हैं। स्टाल के समय में फ्लोजिस्टनवाद का प्रभुत्व था अतः इस गैस का नाम **फ्लोजिस्टिकेटित विट्रिओलिक ऐसिड** रक्खा गया। सन् १७७८ में प्रीस्टले (Priestley) ने सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और पारे को गरम करके शुद्ध गन्धक द्विऑक्साइड गैस तैयार की। उसने इस गैस का नाम "विट्रिओलिक ऐसिड एयर" रक्खा था। लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने १७७७ में इस गैस की ठीक रचना निर्धारित की।

गन्धक द्विऑक्साइड वायु के प्रवाह में गन्धक जला कर अथवा लोह माक्षिक (आयरन पायरायटीज़) को तपा कर बहुधा बनाया जा सकता है।

$$S + O_2 = SO_2$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

इस प्रकार प्राप्त गैस में हवा का नाइट्रोजन भी मिला रहता है। पर फिर भी लोह माक्षिक द्वारा प्राप्त गैस बड़ी सस्ती पड़ती है। यह ध्यान रहे कि इस प्रकार प्राप्त गैस में आर्सेनिक ऑक्साइड भी होता है। यदि गैस का यह मिश्रण पानी में प्रवाहित किया जाय, तो गन्धक द्विऑक्साइड काफी घुल जाता है। इस विलयन को गरम करने पर लगभग शुद्ध गन्धक द्विऑक्साइड गैस ही निकलेगी। इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में प्रवाहित करके शुष्क किया जा सकता है, और फिर दाब बढ़ा कर द्रवीभूत कर सकते हैं।

अपचयन द्वारा गंधक द्विऑक्साइड—प्रयोगशालाओं में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड को ताँबे, पारे या कार्बन (कोयले) द्वारा अपचित करके गन्धक द्विऑक्साइड गैस तैयार करते हैं—

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

$$C + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

सरल विधि यह है कि एक फ्लास्क में ताँबा (५० ग्राम) लो, और फ्लास्क में थिसेल-फनेल और वाहक नली लगाओ। फनेल द्वारा सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड ताँबे पर छोड़ते जाओ। फ्लास्क को बर्नर से गरम करो। गन्धक द्विऑक्साइड गैस निकलेगी। हवा की अपेक्षा से इसका घनत्व २·२६ है अतः हवा के स्थानापन्न द्वारा सरलता से यह इकट्ठा की जा सकती है।

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का अपचयन चाँदी या गन्धक द्वारा भी किया जा सकता है—

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

चित्र ११६—बाइसलफाइट से गन्धक द्विऑक्साइड गैस तैयार करना

बाइसलफाइट द्वारा गन्धक द्विऑक्साइड—सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में उतना ही पानी मिला कर यदि सोडियम बाइसलफाइट पर डाला जाय, तो गन्धक द्विऑक्साइड गैस निकलती है।

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$

इस विधि द्वारा यह गैस बड़ी आसानी से तैयार की जा सकती है।

गन्धक द्विऑक्साइड का सूत्र—गन्धक जब ऑक्सीजन में जलता है तो आयतन में कोई परिवर्तन नहीं होता। अतः १ आयतन गन्धक द्विऑक्साइड में एक आयतन ऑक्सीजन है अतः इस गैस का सूत्र $S_नO_2$ हुआ। इस गैस का हाइड्रोजन की अपेक्षा वाष्प घनत्व ३२ है अतः अणुभार ६४ है। अतः

$$S_नO_2 = न \times ३२ + १६ \times २ = ६४$$
$$\therefore न = १$$

अतः इस गैस का सूत्र SO_2 हुआ।

गैस के गुण—यह नीरंग गैस है। इसमें दम घुटाने वाली गन्ध होती है। यह विषैली है, अतः इसका धुआँ कीटाणुओं को मारने में काम आता है। इस काम के लिये आजकल फॉर्मेलडीहाइड का व्यवहार अधिक होता है,

क्योंकि यह कपड़े का रंग नष्ट नहीं करता (गन्धक द्विऑक्साइड से रंग भी उड़ जाता है)।

यह गैस साधारण तापक्रम पर ही २-४ वातावरण के दाब से द्रवीभूत की जा सकती है। यह द्रव नीरंग है और -१०° पर उबलता है। अतः साधारण द्रावण मिश्रण ही इस गैस को द्रवीभूत कर सकता है। इस द्रव में अनेक लवण विलेय हैं, और लवण घुल कर इसमें आयनीकृत भी होते हैं (पानी की माध्यमिक संख्या ८१ है, और इस द्रव की १३·७५)।

SO_2 द्रावकमिश्रण द्रव SO_2

चित्र १२०—SO_2 का द्रवीभवन

यह गैस पानी में अच्छी तरह घुलती है— ०° पर १ आयतन पानी में ७९·७९ आयतन और २०° पर ३९.३७ आयतन।

(१) यह गैस ऊँचे तापक्रम तक गरम की जाने पर निम्न प्रतिक्रिया के अनुसार विभक्त हो जाती है—

$$3SO_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + S$$

सूर्य के प्रकाश से भी इसी प्रकार का परिवर्तन होता है। यदि लम्बी नली में यह गैस ली जाय और सूर्य के प्रकाश में आलोकित की जाय, तो गन्धक त्रिऑक्साइड का श्वेत बादल सा उठेगा।

(२) प्लैटिनम के समान उत्प्रेरकों की विद्यमानता में यह गैस ऑक्सीजन से संयुक्त होकर त्रिऑक्साइड देती है—

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

(३) क्लोरीन के साथ संयुक्त होकर यह सलफ्यूरिक क्लोराइड देती है—

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

यह प्रतिक्रिया कपूर द्वारा उत्प्रेरित होती है। ब्रोमीन और फ्लोरीन के साथ सलफ्यूरिल ब्रोमाइड, SO_2Br_2 और फ्लोराइड, SO_2F_2 भी बनते हैं।

(४) गन्धक द्विऑक्साइड वस्तुओं के जलने में सहायक नहीं है पर यदि इस गैस में पोटैसियम धातु को गरम करें तो यह जल उठता है—

$$3SO_2 + 4K = \underset{\text{सलफाइट}}{K_2SO_3} + \underset{\text{थायोसलफेट}}{K_2S_2O_3}$$

(५) वंग (टिन) और लोहे का चूर्ण भी गरम करने पर इस गैस में जलता है—

$$3Fe + SO_2 = 2FeO + FeS$$
$$3Sn + SO_2 = 2SnO + SnS$$

(६) यदि लेड परौक्साइड को चमचे में गरम करके इस गैस में रक्खा जाय तो यह दहकने लगता है, और सफेद लेड सलफेट बनता है—

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$$

(७) इसका पानी में विलयन थोड़ा सा अम्लीय होता है, पर सलफ्यूरस ऐसिड शुद्ध रूप में विलयन में से अलग नहीं किया जा सकता—

$$H_2O + SO_2 = H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$
$$\rightleftharpoons 2H^+ + SO_3^{--}$$

क्षारों के साथ यह गैस **सलफाइट** और **बाइसलफाइट**, दो प्रकार के लवण देती है—

$$NaOH + SO_2 = NaH\ SO_3$$
$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$$
$$CaO + SO_2 = CaSO_3$$

सलफ्यूरस ऐसिड—जैसा अभी कहा जा चुका है, गन्धक द्विऑक्साइड गैस पानी में घुल कर हलका सा अम्ल देती है जो नीले लिटमस को लाल कर देता है। यह अम्ल सलफ्यूरस ऐसिड है। इसमें मुक्त द्विऑक्साइड की गन्ध होती है। विलयन में से शुद्ध मुक्त अम्ल कभी पृथक् नहीं किया जा सका है। यदि पानी-गैस का संतृप्त विलयन खूब ठंढा किया जाय तो गन्धक द्विऑक्साइड के हाइड्रेट, $SO_2 . 7H_2O$, के मणिभ मिलेंगे।

ऐसिड के विलयन को गरम करने पर गन्धक द्विऑक्साइड गैस निकलती है—

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2O + SO_2$$

पर यदि ऐसिड के विलयन को बन्द नली में गरम किया जाय तो १५०° पर गन्धक पृथक् होगा। प्रतिक्रिया में पहले तो हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड बनता है—

$$3H_2SO_3 = H_2S_2O_4 + H_2SO_4 + H_2O$$
$$= 2H_2SO_4 + S + H_2O$$

सलफ्यूरस ऐसिड में विरंजक गुण हैं, अर्थात् प्राकृतिक रंगों को यह उड़ा देता है। इस प्रकार इसका उपयोग ऊन और टोपों के तृणों का रंग उड़ाने में होता है। गन्ने के रस की सफाई भी इससे होती है। रंग उड़ने का कारण संभवतः अपचयन प्रतिक्रिया है—

$$SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2H$$

अथवा कभी कभी यह कार्बनिक अणुओं से संयुक्त होकर नीरंग पदार्थ भी देता है, और इसलिए रंग उड़ जाता है।

अपचयन प्रतिक्रियायें—गन्धक द्विऑक्साइड, और सलफ्यूरस ऐसिड और सलफाइड इन तीनों में प्रबल अपचायक गुण हैं जैसा कि निम्न प्रतिक्रियाओं से स्पष्ट है—

(१) हवा में सलफ्यूरस ऐसिड सलफ्यूरिक में परिणत हो जाता है, और इसी प्रकार सलफाइट से सलफेट बन जाते हैं—

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$
$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

(२) सलफ्यूरस ऐसिड हैलोजनों के योग से सलफ्यूरिक ऐसिड बन जाता है—

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$
$$H_2SO_3 + Br_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HBr$$
$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

सलफ्यूरस ऐसिड के विलयन का अनुमापन आयोडीन से किया जा सकता है। पर प्रक्रिया में सलफ्यूरस ऐसिड के विलयन को आयोडीन के विलयन में छोडना चाहिए, न कि उलटा (ऐसिड में आयोडीन)। नहीं तो निम्न प्रतिक्रिया भी आरंभ हो जायगी—

$$SO_2 + 4HI = 2I_2 + 2H_2O + S$$

(३) सलफ्यूरस ऐसिड फेरिक लवणों को फेरस में परिणत कर देता है—

$$2FeCl_3 + H_2SO_3 + H_2O = 2FeCl_2 + 2HCl + H_2SO_4$$

(४) सलफ्यूरस ऐसिड पोटैसियम आयोडेट में से आयोडीन मुक्त कर देता है—

$$2KIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2 + 2KHSO_4 + 3H_2SO_4$$

इस मुक्त आयोडीन का हाइपो या आर्सीनियस ऑक्साइड के विलयन द्वारा अनुमापन किया जा सकता है।

(५) गन्धक द्विऑक्साइड या सलफ्यूरस ऐसिड पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को निरंजित कर देता है--

$$2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

(६) पोटैसियम द्विक्रोमेट के आम्ल विलयन का पीला रंग भी सलफ्यूरस ऐसिड द्वारा हरा पड़ जाता है —

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$
$$3O + 3SO_2 = 3SO_3$$
$$3SO_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

सलफाइट—सलफ्यूरस ऐसिड द्विभास्मिक ऐसिड है, अतः इसके लवण दो श्रेणियों के होंगे—बाइसलफाइट, या ऐसिड सलफाइट और सलफाइट—

बाइसलफाइट	सामान्य सलफाइट
$NaHSO_3$	Na_2SO_3
$Ca(HSO_3)_2$	$CaSO_3$

कास्टिक सोडा के विलयन के दो भाग करो। एक भाग को गन्धक द्विऑक्साइड द्वारा संतृत करो। संतृत होने पर विलयन आम्ल हो जायगा।

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$
$$= Na^+ + HSO_3^-$$
$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{--}$$

बाइसलफाइट के आयनीकरण द्वारा जो हाइड्रोजन आयनें बनती हैं, वे विलयन को आम्ल कर देती हैं।

गन्धक द्विऑक्साइड द्वारा संतृत विलयन में कास्टिक सोडा के विलयन का दूसरा भाग मिला दो। इस विलयन को सुखा देने पर सामान्य सोडियम सलफाइट के मणिभ $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ मिलते हैं। इस सलफाइट का विलयन उदविच्छेदन के कारण कुछ क्षारीय होता है—

$$Na_2SO_3 = 2Na^+ + SO_3^{--}$$
$$SO_3^{--} + H_2O = HSO_3^- + OH^-$$

सलफाइट लवण बेरियम क्लोराइड के साथ सफेद अक्षेप बेरियम सलफाइट, $BaSO_3$, का देते हैं, पर यह अवक्षेप हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय है।

$$BaCl_2 + Na_2SO_3 = 2NaCl + BaSO_3 \downarrow$$

बेरियम सलफाइट के हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड वाले विलयन में यदि ब्रोमीन या क्लोरीन जल छोड़ा जाय तो बेरियम सलफाइट का उपचयन हो जाता है और बेरियम सलफेट का अवक्षेप आता है—

$$BaSO_3 + Br_2 + H_2O = BaSO_4 \downarrow + 2HBr$$

मेटाबाइसलफाइट—यदि सोडियम बाइसलफाइट के विलयन में एलकोहल मिलाया जाय तो लवण, $NaHSO_3$, अवक्षिप्त हो जाता है। पर यदि इसे गन्धक द्विऑक्साइड के आधिक्य के साथ वाष्पीभूत किया जाय तो **सोडियम मेटाबाइसलफाइट**, $Na_2S_2O_3$, प्राप्त होता है। सोडियम कार्बोनेट, $Na_2CO_3.H_2O$, के ऊपर गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करने पर भी यह बनता है।

$$Na_2CO_3 + 2SO_2 = Na_2O.2SO_2 + CO_2$$

इसका उपयोग फोटोग्राफी में होता है।

सलफ्यूरस ऐसिड की रचना—सलफ्यूरस ऐसिड को निम्न दो सूत्रों में से किसी सूत्र द्वारा व्यक्त कर सकते हैं—

$$\underset{(१)}{OH.SO.OH} \quad \text{या} \quad \underset{(२)}{H.SO_2.OH}$$

इनमें से पहला तो सच्चा सलफ्यूरस सूत्र है, और दूसरा सलफोनिक सूत्र है। दोनों ही के पक्ष में कुछ युक्तियाँ मिलती हैं, जिनका हम उल्लेख करेंगे।

सलफ्यूरस सूत्र तो समसंगतिक (symmetrical) है और सलफोनिक सूत्र विषम संगतिक है।

सलफ्यूरस—थायोनिल क्लोराइड, $SOCl_2$, के उदविच्छेदन से सलफ्यूरस ऐसिड बनता देखा गया है, अतः इसका सूत्र समसंगतिक होना चाहिये—

$$SO\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + 2H_2O = SO\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2HCl$$

थायोनिल क्लोराइड एथिल एलकोहल के योग से द्विएथिल सलफाइट देता है। यह यौगिक कॉस्टिक सोडा के योग से फिर सोडियम सलफाइट देता है। ये प्रतिक्रियायें समसंगतिक सूत्र का समर्थन करती हैं—

$$SO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}\xrightarrow{2C_2H_5OH}SO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}+2HCl\xrightarrow{2NaOH}SO\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}+2C_2H_5OH$$

सलफोनिक—(१) सोडियम बाइसलफाइट और कास्टिक पोटाश के योग से सोडियम पोटैसियम सलफाइट, $Na.K.SO_3$, बनता है। इसी प्रकार पोटैसियम बाइसलफाइट और कास्टिक सोडा के योग से पोटैसियम सोडियम बाइसलफाइट, $KNaSO_3$, बनता है। अगर सलफ्यूरस ऐसिड समसंगतिक है, तो ये दोनों यौगिक एक ही होने चाहिये—

$$SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

$$SO\begin{cases}OK\\ONa\end{cases}\xleftarrow{NaOH}SO\begin{cases}OK\\OH\end{cases}\qquad SO\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}\xrightarrow{KOH}SO\begin{cases}ONa\\OK\end{cases}$$

पर वस्तुतः दोनों लवण परस्पर बिल्कुल भिन्न हैं। मणिभीकरण करने पर दोनों के मणिभों में पानी की मात्रा पृथक् पृथक् है। इन दोनों पर एलकोहल का प्रभाव भी भिन्न है, दोनों से दो भिन्न एथिल सलफाइड बनते हैं। अतः सलफ्यूरस ऐसिड का सूत्र विषमसंगतिक मानना पड़ेगा—

$$SO_2\begin{cases}H\\OH\end{cases}\rightarrow SO_2\begin{cases}K\\ONa\end{cases}\xrightarrow{C_2H_5OH}SO_2\begin{cases}K\\OC_2H_5\end{cases}+NaOH$$

$$SO_2\begin{cases}H\\OH\end{cases}\rightarrow SO_2\begin{cases}Na\\OK\end{cases}\xrightarrow{C_2H_5OH}SO_2\begin{cases}Na\\OC_2H_5\end{cases}+KOH$$

(२) हम अभी ऊपर कह चुके हैं कि थायोनिल क्लोराइड और एथिल एलकोहल के योग से द्विएथिल सलफाइट बनता है। इसका क्वथनांक १६१° है। यह समसंगतिक यौगिक है।

$$SO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}+2C_2H_5OH=SO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}+2HCl$$

इस द्विएथिल सलफाइट के अतिरिक्त एक और ऐसा ही यौगिक सोडियम सलफाइट और एथिल आयोडाइड के योग से बनता है—

$$2C_2H_5I + Na_2SO_3 = (C_2H_5)_2SO_3 + 2NaI$$

इस एथिल सलफाइट का क्वथनांक २१३·४° है, और यह समसंगतिक भी नहीं है क्योंकि यह कॉस्टिक सोडा के योग से सोडियम एथिल सलफोनेट देता है, जो एथिल सलफोनिक ऐसिड का सोडियम लवण है। यह सलफोनिक ऐसिड मरकप्टान, C_2H_5SH, के उपचयन से बनता है—

$$C_2H_5SH \xrightarrow{O_2} SO_2\begin{cases} C_2H_5 \\ OH \end{cases} \xrightarrow{NaOH} SO_2\begin{cases} C_2H_5 \\ ONa \end{cases}$$

$$Na_2SO_3 = SO_2\begin{cases} Na \\ ONa \end{cases} + 2C_2H_5I \rightarrow SO_2\begin{cases} C_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} \rightarrow SO_2\begin{cases} C_2H_5 \\ ONa \end{cases}$$

इसलिये सोडियम सलफाइट और सलफ्यूरस ऐसिड दोनों ही के अणु विषमसंगतिक होने चाहिये।

बहुत संभव है कि सलफ्यूरस ऐसिड में समसंगतिक और विषम संगतिक दोनों सूत्रों का ही साम्य विद्यमान हो—

$$SO_2\begin{cases} H \\ OH \end{cases} \rightleftharpoons SO\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

अथवा

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \gg S\begin{cases} H \\ OH \end{cases} \rightleftharpoons O = S\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

अथवा

$$\begin{matrix} {}^{-}O \\ {}^{-}O \end{matrix} \overset{+}{\underset{+}{S}}\begin{cases} H \\ OH \end{cases} \rightleftharpoons \bar{O} \leftarrow \overset{+}{S}\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

इनमें से अन्तिम दो सूत्र अर्ध-ध्रुवीय बन्धनों द्वारा व्यक्त किये गये हैं। ऋणाणु संगठन भी इसी बात का समर्थन करता है। सलफाइट आयन, SO_3^{--} में संयोज्य ऋणाणुओं का योग (६+६×३+२)=२६ है, और कुल परमाणु ४ हैं, अतः बन्धनों की संख्या = ½ (८×४ – २६) = ३. अतः सलफाइट आयन निम्न हुई—

$$\left[O \leftarrow \overset{\overset{O}{\uparrow}}{S} \rightarrow O \right]^{--}, \text{ न कि } \left[O = \overset{\overset{O}{\|}}{S} = O \right]^{--}$$

अतः सलफाइट आयन की ऋणाणु रचना निम्न है—

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}\cdot\ddot{S}:\ddot{O}: \end{array} \right]$$

गंधक त्रिऑक्साइड, SO_3—ब्रोडी (Brodie) ने यह देखा कि गन्धक द्विऑक्साइड और ओज़ोन के योग से एक सफेद मणिभीय यौगिक बनता है जो गन्धक त्रिऑक्साइड है।

$$3SO_2 + O_3 \rightarrow 3SO_3$$

यह ऑक्साइड सलफ्यूरिक ऐसिड को फॉसफोरस पंचौक्साइड के आधिक्य के साथ स्रवण करने पर बनता है—

$$P_2O_5 + H_2SO_4 = 2HPO_3 + SO_3$$

फेरिक सलफेट के स्रवण द्वारा भी यह बनाया जा सकता है—

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

फिलिप्स (Phillips) ने सन् १८३१ में यह देखा कि यदि गन्धक द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन के मिश्रण को प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस के ऊपर ५००° तापक्रम पर प्रवाहित करें, तो गन्धक त्रिऑक्साइड बनता है—

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

व्हूलर (Wohler) ने देखा कि इस प्रतिक्रिया में लोहे, ताँबे या क्रोमियम के ऑक्साइड अथवा सिलवर वैनेडेट भी अच्छे उत्प्रेरक हैं, यदि इन्हें ६००°–७००° तक तप्त रक्खा जाय। यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। अतः प्रत्येक तापक्रम पर साम्य-स्थिति अलग अलग है। ४५०° पर २% गन्धक त्रिऑक्साइड विभक्त हो जाता है, और ७००° पर ४०% विभक्त होता है।

यदि लोह माक्षिक को गरम करके गन्धक द्विऑक्साइड लिया जाय और इसमें हवा मिलायी जाय, तो मिश्रित गैसों में

७%	गन्धक द्विऑक्साइड
१०·४%	ऑक्सीजन
८२·६%	नाइट्रोजन

होते हैं। प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस पर भिन्न भिन्न तापक्रमों पर गन्धक त्रि-ऑक्साइड की प्रतिशतता निम्न प्रकार होगी—

तापक्रम	४३४°	५५०°	६४५°
SO_3 (%)	९९	८५	६०

क्योंकि ताप का शोषण निम्न प्रतिक्रिया में होता है—

$$2SO_3 + \text{४५ किलोकेलॉरी} \rightarrow SO_2 + O_2$$

अतः ज्यों ज्यों तापक्रम में वृद्धि होती है, गन्धक त्रिऑक्साइड अधिक विभक्त होता है।

प्लैटिनम की विद्यमानता में ४००° के नीचे यह प्रतिक्रिया बहुत ही कम होती है, क्योंकि प्रतिक्रिया का वेग नीचे के तापक्रम पर बहुत धीमा है। अधिक गन्धक त्रिऑक्साइड प्राप्त करने के लिये तापक्रम ४००°-४५०° के बीच में रक्खा जाता है।

गन्धक त्रिऑक्साइड के गुण—इसके तीन रूपांतर प्रसिद्ध हैं—

(१) ऐलफा-गंधक त्रिऑक्साइड—इसकी नीरंग सुइयाँ बर्फ के से रंग की होती हैं। इसका द्रवणांक १६·८° और क्वथनांक ४४·६° है।

(२) बीटा-गन्धक त्रिऑक्साइड—रेशमी आभा की ऐसबेस्टस सी सुइयाँ। द्रवणांक ३२·५°

(३) गामा-गन्धक त्रिऑक्साइड—देखने में बीटा-त्रिऑक्साइड के समान। यह बीटा-त्रिऑक्साइड के परिपूर्ण शुष्कीकरण से बनता है। द्रवणांक ६२·२° (१७४३ मि० मी० दाब पर) पर साधारण वायुमंडल के दाब पर बिना गले ही इसका ऊर्ध्वपातन होता है।

गन्धक त्रिऑक्साइड पानी के योग से उग्रता के साथ प्रतिक्रिया करता है और सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

इसी प्रकार यह भास्मिक ऑक्साइडों के साथ सलफेट देता है—

$$CaO + SO_3 = CaSO_4$$

आयोडीन के साथ $I_2(SO_3)_6$ देता है और टेल्यूरियम के साथ $Te(SO_3)$.

सलफ्यूरिक ऐसिड

सलफ्यूरिक ऐसिड या गन्धक का तेज़ाब का प्रथम उल्लेख गेबर (Geber) ने किया। उसने यह ऐसिड फिटकरी के स्रवण से बनाया—

$$Al_2 (SO_4) + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2SO_4$$

वेसिल वैलेंटाइन (Basil Valentine) ने यही ऐसिड कसीस (फेरस सलफेट), $FeSO_4 . 7H_2O$, के स्रवण से प्राप्त किया—

$$2FeSO_4 + H_2 O = Fe_2O_3 + SO_2 + H_2SO_4$$

लेमरी (Lemery) और ले फेव्रे (Le Fevre) ने इसी ऐसिड को गन्धक और शोरे को पानी की प्याली के ऊपर जला कर तैयार किया—

$$3KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + 3O$$
$$S + 3O = SO_3$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

वार्ड (Ward) ने इस प्रतिक्रिया के अनुसार सलफ्यूरिक ऐसिड बनाने का एक छोटा कारखाना भी १७४० में खोला। इस प्रकार जो ऐसिड बनता था उसे "कसीस का तेल" (oil of vitriol) कहते थे। सलफ्यूरिक ऐसिड तैयार करने में काँच के बर्तनों की जगह सीसा धातु के वेश्मों (lead chambers) का प्रयोग १७४६ में रोबक (Roebuck) ने सबसे पहले किया। इनका प्रचार धीरे धीरे बढ़ने लगा। सन् १७६३ में क्लेमेंट (Clement) और डिसोर्मे (Desormes) ने इन वेश्मों में हवा प्रवाहित करने की महत्ता बताई। सन् १८०६ में इन्हीं रसायनज्ञों ने यह भी बताया कि नाइट्रोजन के ऑक्साइड सलफ्यूरिक ऐसिड के तैयार होने में किस प्रकार सहायता देते हैं। सलफ्यूरिक ऐसिड के तैयार करने की व्यापारिक विधि का यह थोड़ा सा इतिहास है।

सलफ्यूरिक ऐसिड के तैयार करने की विधि में तीन विशेष अंग हैं।

(१) गन्धक या लोह माक्षिक को गरम करके गन्धक द्विऑक्साइड तैयार करना—

$$S + O_2 = SO_2$$

(२) गन्धक द्विऑक्साइड साधारणतया हवा के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर त्रिऑक्साइड जल्दी नहीं देता है। अतः किसी विधि द्वारा (उत्प्रेरकों की सहायता से) द्विऑक्साइड को त्रिऑक्साइड में परिणत करना—

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

(३) गन्धक त्रिऑक्साइड की वाष्पों को पानी में घोल कर ऐसिड तैयार करना—

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

और फिर इसी ऐसिड को सान्द्र बनाना।

गन्धक द्विऑक्साइड से सफलता पूर्वक त्रिऑक्साइड बनाने की दो मुख्य विधियाँ हैं—

(१) सीस-वेश्म विधि—लेड चेम्बर विधि।

(२) संपर्क विधि—कांटेक्ट विधि।

सीसवेश्म विधि—(लेडचेम्बर विधि)—सीसे के बने वेश्मों में प्रतिक्रिया में भाग लेने वाली गैसें ये हैं—

(१) माक्षिक या गन्धक से प्राप्त गन्धक द्विऑक्साइड।

(२) हवा से प्राप्त ऑक्सीजन।

(३) भाप या पानी की फींसी।

(४) नाइट्रोजन के ऑक्साइड।

१—जब हवा में गन्धक या लोह माक्षिक जलाया जाता है तो हवा और गन्धक द्विऑक्साइड का मिश्रण प्राप्त होता है—

$$S + O_2 = SO_2$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

२—हवा और गन्धक द्विऑक्साइड के मिश्रण में नाइट्रोजन ऑक्साइडों की थोड़ी सी मात्रा मिलायी जाती है—प्रतिक्रिया में पहले तो **नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड** नामक एक पदार्थ मिलता है। इसे "चैम्बर क्रिस्टल" (वेश्म मणिभ) कहते हैं—

$$2SO_2 + (NO + NO_2) + O_2 + H_2O = 2SO_2\,(OH)\ ONO$$

ये फिर शीघ्र स्वतः विभाजित हो जाते हैं—

$$2SO_2\,(OH).\,O.NO + H_2O = 2H_2SO_4 + (NO + NO_2)$$

$(NO + NO_2)$ का यह मिश्रण फिर प्रतिक्रिया में आगे भाग लेता है। इस प्रकार यह क्रम चलता रहता है।

इन प्रतिक्रियाओं को इस प्रकार भी समझा जा सकता है कि असली प्रतिक्रिया नाइट्रोजन परौक्साइड और गन्धक द्विऑक्साइड में होती है—

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$

यह नाइट्रिक ऑक्साइड, NO, फिर हवा के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर परौक्साइड देता है—

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

और इस प्रकार उतने ही नाइट्रोजन ऑक्साइडों से निरन्तर गन्धक त्रिऑक्साइड बनता रहता है। इस त्रिऑक्साइड को जल में सोख कर सलफ्यूरिक ऐसिड बना लेते हैं—

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

वस्तुतः सीस वेश्म की प्रतिक्रियायें इतनी सरल नहीं हैं, जितनी यहाँ चित्रित की गयी हैं।

कारखाने का विवरण—(१) पायरायटीज बर्नर—सलफ्यूरिक ऐसिड के कारखानों में ईंटों की बनी भट्टियों में लोह माक्षिक गरम किया जाता है। एक भट्टी में ३·५ टन माक्षिक आ जाता है। भट्टी में हवा की मात्रा नियंत्रित रखते हैं। इन भट्टियों को **पायरायटीज़ बर्नर** (माक्षिक बर्नर) कहते हैं। इनसे निकली गैसों में ७ प्रतिशत गन्धक द्विऑक्साइड, १० प्रतिशत ऑक्सीजन और ८३ प्रतिशत नाइट्रोजन होता है।

(२) धूल ग्राहक—यहाँ से गैसें निकलकर धूल ग्राहक (डस्ट कैचर) में जाती है, जहाँ इनके साथ आई हुई धूल अलग कर ली जाती है।

(३) शोरा भट्टी-इसके बाद गैसें **शोरा भट्टी** (नाइटर ओवेन) में पहुँचती हैं, जहाँ शोरा (सोडियम नाइट्रेट) और गन्धक के तेज़ाब का मिश्रण गरम होता रहता है। यहाँ इन गैसों में नाइट्रोजन के ऑक्साइड मिल जाते हैं। जो कुछ नाइट्रोजन ऑक्साइडों की कमी हो गयी हो वह यहाँ पूरी हो जाती है (१०० भाग गन्धक जला कर जितनी गैसें बनी हों, उनके लिये ३ भाग शोरा काफ़ी है)।

(४) ग्लोवर स्तंभ (Glover tower)—गैसें धूल ग्राहक और शोरे भट्टी में से निकल कर ग्लोवर स्तंभ में पहुँचती हैं। इस स्तंभ में अम्लजित ईंटों का अस्तर होता है और एक मेहराब के ऊपर फ्लिंट के टुकड़े से यह भरी होती है। यह स्तंभ बहुधा २५ फुट के लगभग ऊँचा और ७ फुट व्यास का होता है। इस स्तंभ के ऊपर दो कुंड बने होते हैं—(क) एक में

तो लेड-चेम्बर (सीस-वेश्म) में तैयार किया गया ६५-७०% सान्द्रता वाला हलका सलफ्यूरिक ऐसिड होता है। इस ऐसिड में नाइट्रोजन के ऑक्साइड भी होते हैं। यह ऐसिड गेलूज़क-स्तंभ में तैयार होता है (आगे देखो), और वहाँ से इस कुंड में लाया जाता है। इन दोनों कुंडों के ये ऐसिड ग्लोवर स्तंभ में ऊपर से नीचे की ओर झरते रहते हैं।

ग्लोवर स्तंभ के तीन उपयोग हैं—(क) पाइरायटीज़ बर्नर की गैसों को यह ठंढा करता है —तापक्रम ५०°-८०° तक हो जाता है। (ख) गेलूज़क स्तंभ से आये हुये नाइट्रोसोसलफ्यूरिक ऐसिड को यह विनाइट्रेटित करता है, अर्थात् सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ जो नाइट्रोजन ऑक्साइड मिले हैं, उन्हें अलग करता है। यह काम चेम्बर-ऐसिड के साथ योग होने पर हलका पड़ने से, और फिर तापक्रम के बढ़ने से होता है (हलका सलफ्यूरिक ऐसिड ऊँचे तापक्रम पर नाइट्रोजन के ऑक्साइडों से संयुक्त नहीं हो सकता)। (ग) ६५% वाले चैम्बर ऐसिड की सान्द्रता ग्लोवर स्तंभ में ७८ प्रतिशत पहुँच जाती है। इस सान्द्रता का ऐसिड या तो बेचा जा सकता है, या गेलूज़क स्तंभ के काम आता है।

चित्र १२१—सलफ्यूरिक ऐसिड का बनना

(५) सीस वेश्म (Lead chambers)—ग्लोवर स्तंभ में से गैसें निकल कर सीसे के मोटे नल द्वारा सीसा के बने वेश्मों में पहुँचती हैं। १००×२५×२० फुट आकार के कई वेश्म एक दूसरे से मिले हुये बने होते हैं (चित्र में दो वेश्म दिखाये गये हैं)। सीसे के ये वेश्म लकड़ी के चौखटों में सधे रहते हैं। यहाँ गैसें भाप या द्रव पानी को झींसी के संपर्क में आती हैं। गन्धक का त्रिऑक्साइड यहाँ पानी के योग से सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है, और ६५-७० प्रतिशत ऐसिड सीस वेश्मों के फर्श पर जमा हो जाता है। सब वेश्मों में घूमती हुई गैसें अंतिम वेश्म से जब बाहर निकलती हैं तो उनमें अधिकांश नाइट्रोजन, थोड़ा सा ऑक्सीजन, सभी नाइट्रोजन ऑक्साइड, और गन्धक द्विऑक्साइड का केवल सूक्ष्मांश होता है।

गे लूजक स्तंभ (Gay Lussac tower)—सीस वेश्मों से गैसें निकल कर गे-लूजक स्तंभ में पहुँती हैं। यह स्तंभ ५० फुट के लगभग ऊँचा और १०-१२ फुट व्यास का होता है, और इसमें सीसे का अस्तर होता है। इसमें कठोर कोक भरा होता है। ग्लोवर स्तम्भ का ७८ प्रतिशत वाला ऐसिड ठंढा करके इस स्तम्भ में काम में लाया जाता है। गैसों में जो नाइट्रोजन के ऑक्साइड आये थे, वे इस ऐसिड में इस स्तंभ में फिर शोषित हो जाते हैं। इस गे-लूजक स्तंभ का उपयोग इन नाइट्रोजन ऑक्साइडों को फिर सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ संयुक्त कराने का है। इस प्रकार इस स्तंभ में नाइट्रोसो-सलफ्यूरिक ऐसिड बन जाता है।

यह ऐसिड फिर ग्लोवर स्तंभ में भेजा जाता है, और यह चक्र चलता रहता है।

सीस वेश्म प्रतिक्रियाओं की व्याख्या— (१) बर्ज़ीलियस (Berzelius) की व्याख्या—बर्ज़ीलियस के मतानुसार नाइट्रोजन परौक्साइड के योग से गन्धक द्विऑक्साइड त्रिऑक्साइड में परिणत होता है।

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

हवा के ऑक्सीजन का काम प्रतिक्रिया में उत्पन्न नाइट्रिक ऑक्साइड को नाइट्रोजन परौक्साइड में परिणत करना है -

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

(२) डेवी (Davy) की व्याख्या—नाइट्रोजन के ऑक्साइडों में थोड़ा सा नाइट्रस अनुद, N_2O_3, भी है जो दो ऑक्साइडों के योग से निम्न प्रकार बनता है—

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$$

यह अनुद गन्धक द्विऑक्साइड के साथ ऑक्सीजन की विद्यमानता में नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड बनाता है (सलफ्यूरिक ऐसिड के एक हाइड्रोजन को NO से स्थापित करने पर नाइट्रोसो ऐसिड बनता है)।

$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2\left\langle\begin{matrix} O.NO \\ OH \end{matrix}\right.$$

यह नाइट्रोसो ऐसिड उदविच्छेदन पर सलफ्यूरिक ऐसिड देता है —

$$2SO_2\left\langle\begin{matrix} O.NO \\ OH \end{matrix}\right. + H_2O = 2SO_2\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + N_2O_3$$

पहले वेश्म में जहाँ गैसें कुछ अधिक पीली होती हैं, और जहाँ नाइट्रिक ऑक्साइड का आधिक्य होता है, निम्न प्रतिक्रियायें भी हो सकती हैं —

$$2SO_2\left\langle\begin{matrix} O.NO \\ OH \end{matrix}\right. + SO_2 + 2H_2O = 3SO_2\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + 2NO$$

$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_2\left\langle\begin{matrix} OH \\ O.NO \end{matrix}\right.$$

(३) लुंगे (Lunge) की व्याख्या—लुंगे के मतानुसार प्रतिक्रिया में एक काल्पनिक अम्ल सलफोनाइट्रोनिक ऐसिड, H_2SNO_5 भी बनता है जो बाद को नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड हो जाता है—

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = O{:}N\left\langle\begin{matrix} OH \\ SO_3H \end{matrix}\right. \text{ (अर्थात् } H_2SO_4 + NO)$$

$$2H_2SNO_5 + O = H_2O + 2SO_2\left\langle\begin{matrix} O.NO \\ OH \end{matrix}\right.$$

अथवा

$$2H_2SNO_5 + NO_2 = H_2O + 2SO_2\left\langle\begin{matrix} O.NO \\ OH \end{matrix}\right. + NO$$

नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड का विभाजन फिर निम्न प्रकार होता है—

$$2SO_2 \begin{cases} O.NO \\ OH \end{cases} + H_2O = 2SO_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + NO + NO_2$$

अथवा

$$2SO_2 \begin{cases} O.NO \\ OH \end{cases} + SO_2 + H_2O = SO_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + 2H_2SNO_5$$

$$H_2SNO_5 = NO + H_2SO_4$$

$$NO + O = NO_2$$

(४) राशिग (Raschig) की कल्पना—राशिग के मतानुसार (१८८७) सलफोनाइट्रोनिक ऐसिड निम्न प्रकार बनता है—

$$2HNO_2 + SO_2 = O:N \begin{cases} OH \\ SO_3H \end{cases} + NO$$

$$2H_2SNO_5 = H_2SO_4 + NO$$

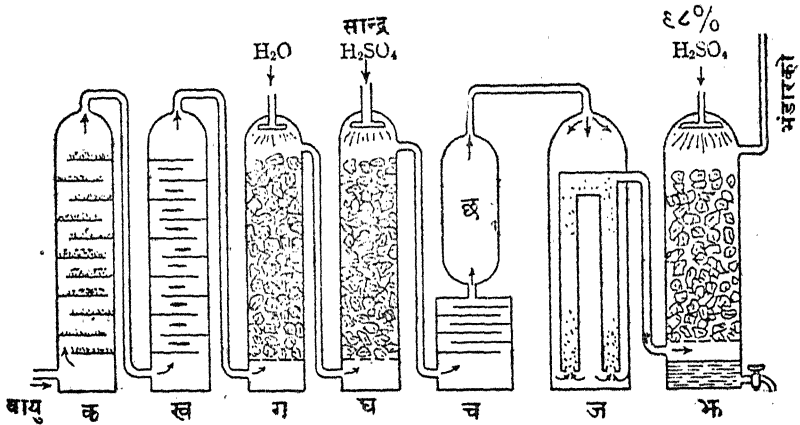
$$2NO + H_2O + O = 2HNO_2$$

सलफ्यूरिक ऐसिड का सान्द्रीकरण—सीस वेश्म में बना ऐसिड ६५-७० प्रतिशत सान्द्रता का होता है। इसे सीसे के कड़ाहों में औटा कर ७८% सान्द्रता का कर सकते हैं। ये कड़ाहे पायराइटीज़ बर्नरों की गरमी से गरम होते हैं। इस प्रकार जो ७८% सलफ्यूरिक ऐसिड मिलता है उसे "ब्राउन ऑइल आव् विट्रियल" (B. O. V.) कहते हैं—यह रंग में भूरा होता है। अनेक कामों के लिये यह काफ़ी अच्छा है, पर फिर भी इसे और सान्द्र करने की आवश्यकता पड़ती है। यदि इसकी सान्द्रता ९३-९५% तक बढ़ा दी जाय, तो इसे "रेक्टिफायड ऑयल आव् विट्रियल" (R. O. V.) कहते हैं। पहले यह सान्द्रीकरण काँच या प्लैटिनम के भभकों में किया जाता था, पर अब इस काम के लिये तीन विधियों में से किसी एक का उपयोग करते हैं— (१) कैसकेड विधि, (२) केसलर उपकरण, और (३) गैलर्ड स्तम्भ। इन सभी विधियों में ऐसिड को गरम करते हैं, और फिर इसके पृष्ठ पर गरम हवा प्रवाहित करते हैं।

(१) कैसकेड विधि (Cascade system)—एक के नीचे एक सीढ़ियों पर फेरोसिलिकन या विट्रिफाइड सिलिका के तसले रक्खे होते हैं। नीचे भट्टी में एक जगह गैसें जलती हैं, जिनसे गरम होकर हवा इन तसलों

पर होकर बहती है। सबसे ऊपर वाले तसले में हलका B. O. V. अम्ल होता है, जैसे जैसे अम्ल टपक टपक कर नीचे वाले तसलों में क्रमशः आता है, इसकी सान्द्रता बढ़ती जाती है, और अन्तिम निचले तसले तक पहुँचते पहुँचते यह अम्ल (R. O. V.) बन जाता है। अन्तिम तसला ढलवाँ लोहे का होता है। फिर अम्ल को ठंढा करके संग्रह कर लेते हैं।

चित्र १२२—कैसकेड विधि

(२) केसलर उपकरण (Kessler apparatus)—इस उपकरण में वोल्विक पत्थर (Volvic) का तसला काम में लाते हैं। यह पत्थर ज्वालामुखी प्रदेशों में पाया जाता है, और इस पर ऐसिड का प्रभाव नहीं पड़ता। इस तसले के किनारे इस प्रकार बने होते हैं कि भट्टी की तप्त गैसें और ऐसिड दोनों संपर्क में आते रहते हैं। सान्द्र ऐसिड विशेष पात्रों में ठंढा कर लिया जाता है। कुछ ऐसिड वाष्प बन कर उड़ता भी है। इन वाष्पों को ठंढा करने के लिये एक स्तंभ होता है, जिसमें बहुत से छेददार प्लेट होते हैं। ये छेद उलटी प्यालियों से मुँदे रहते हैं। तापक्रम का ऐसा विधान रहता है कि पानी की भाप तो उड़ जाय पर ऐसिड न उड़ने पावे।

(३) गैलर्ड स्तंभ (Gaillard tower)—यह वोल्विक पत्थर या इसी प्रकार के किसी दूसरे अम्लजित पदार्थ का खाली स्तंभ होता है। इस स्तंभ में ऊपर से नीचे की ओर ऐसिड (B. O. V.) की महीन झींसी या फुहार छूटती रहती है। यह फुहार जैसे जैसे नीचे आती है, इसे मार्ग में कोयले की भट्टी की गरम गैसें मिलती हैं। गैसों की गरमी से ऐसिड का

पानी तो उड़ जाता है और सान्द्र ऐसिड स्तंभ के फर्श पर आ जाता है। यहाँ से इसे अलग ले जाकर ठंडा करते और संग्रह कर लेते हैं। यह स्तंभ ६० फुट ऊँचा और १० फुट व्यास का होता है।

इन विधियों से ६३-६५% सान्द्रता का ऐसिड मिलता है। ढलवाँ लोहे के कड़ाहों में भट्टी पर गरम करके इसे ६७-६८% सान्द्रता का कर सकते हैं। सान्द्र ऐसिड का ढलवाँ लोहे पर कोई असर नहीं होता (पर ६३-६५% ऐसिड इसे खा जाता है)।

सलफ्यूरिक ऐसिड के व्यापार की संपर्क विधि (Contact Process)—गन्धक त्रिऑक्साइड का उल्लेख करते समय यह कहा जा चुका है कि गन्धक द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन का योग प्लेटिनम के पृष्ठ पर ४३४° के तापक्रम पर बड़ी सफलता पूर्वक होता है। फिलिप्स (Phillips) की इस संपर्क विधि के आधार पर सलफ्यूरिक ऐसिड बनाने का बड़ा प्रयत्न किया गया, पर प्रयोगों में बराबर यह देखा गया कि थोड़ी देर बाद प्लेटिनम पृष्ठ मर जाता है और निष्क्रिय हो जाता है। जर्मनी की "बेडिशे सोडा और ऐनिलिन कंपनी" ने यह पता लगाया कि प्लेटिनम पृष्ठ की यह निष्क्रियता गैस में आर्सेनिक के सूक्ष्मांश की विद्यमानता के कारण है। पायराइटीज़ बर्नरों से जो धूल गैस के साथ आती है, वह भी प्लेटिनम को निष्क्रिय बनाती है।

चित्र १२३—सम्पर्क विधि

यह भी पता लगा कि यदि बर्नर गैसों में भाप की फ़ौंसी छोड़ी जाय, और फिर गैस के स्थूल कणों को बैठ जाने दिया जाय, और फिर गैस को ठंडा करके कोक-छन्नों में होकर प्रवाहित किया जाय (इन छन्नों को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से तर रखते हैं), तो फिर जो शुद्ध पूर्ण स्वच्छ गैस निकलेगी वह प्लेटिनम पृष्ठ को निष्क्रिय नहीं बनायेगी।

बेडिशे विधि (Badische)—में इस प्रकार शुद्ध की गयी गन्धक द्विऑक्साइड गैस एक "**परिवर्त्तक**" में भेजी जाती है। यह परिवर्त्तक लोहे का एक बेलन है जिसमें बाहर-भीतर जाने के लिये नल लगे होते हैं, और इसके भीतर लोहे की ऊर्ध्व या खड़ी नलियाँ होती हैं जिनमें प्लेटिनीकृत एस्बेस्टस भरा होता है। गुणित मात्रा का दुगुना ऑक्सीजन गन्धक द्विऑक्साइड में मिलाया जाता है, और समस्त उपकरण को गैस बर्नरों से गरम करते हैं। प्रतिक्रिया एक बार जब आरम्भ हो जाती है, तो फिर बाहर से गरम करने की आवश्यकता नहीं रहती, क्योंकि प्रतिक्रिया में उत्पन्न ताप प्रतिक्रिया जारी रखने के लिये काफ़ी है। तापक्रम ४००-४५०° तक रक्खा जाता है।

इस प्रकार गन्धक त्रिऑक्साइड गैस बनी—

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

इस गैस को पानी में प्रवाहित करके सलफ्यूरिक ऐसिड प्राप्त करना कठिन है, क्योंकि प्रतिक्रिया द्वारा बने सलफ्यूरिक ऐसिड के ऐसे बादल उठेंगे जिन्हें द्रवित नहीं किया जा सकता है। अतः गन्धक त्रिऑक्साइड को बहुधा ९७-९९ प्रतिशत सलफ्यूरिक ऐसिड में लोहे के स्तम्भों में शोषित किया जाता है। इस प्रकार "**धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड**" बनता है जिसे **ओलियम** (Oleum) भी कहते हैं।

यदि गन्धक त्रिऑक्साइड को ओलियम में न परिणत करना हो तो इस गैस को पानी के नियंत्रित प्रवाह के संपर्क में लाते हैं। यदि नियंत्रण रक्खा जाय तो ९७-९९ % सलफ्यूरिक ऐसिड निम्न प्रतिक्रिया से बन जायगा —

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$।

मैनहाइम विधि (Mannheim)—इस विधि में जारित लोह और ताम्रमाक्षिक (अर्थात् Fe_2O_3 और CuO) का उपयोग उत्प्रेरक के रूप

में करते हैं। प्रतिक्रिया एक आयताकार स्तंभ में की जाती है। इस स्तंभ के नीचे के द्वार से गन्धक द्विऑक्साइड और शुष्क हवा (सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा हवा को शुष्क करते हैं) भीतर आती है। बर्नर गैसों में जो आर्सीनियस ऑक्साइड होता है वह लोह ऑक्साइड से युक्त होकर फेरिक आर्सेनेट बनाता है। अतः इस विष का प्रभाव दूर हो जाता है। मैनहाइम विधि में तापक्रम ७००°–८००° तक रक्खा जाता है, अतः ६०% के लगभग गन्धक द्विऑक्साइड ही सलफ्यूरिक ऐसिड में परिणत होता है।

ग्रिल्लो-श्रोडर विधि (Grillo Schroeder)–एप्सम लवण ($MgSO_4$·$7H_2O$) को प्लेटिनिक क्लोराइड के विलयन से तर करके गरम करते हैं। इस प्रकार प्लेटिनम धातु एप्सम लवण के फूले में विस्तृत हो जाती है। यह पदार्थ उत्प्रेरक का काम करता है। इसके पृष्ठ पर गन्धक द्विऑक्साइड बनता है।

इस विधि में थोड़े से ही प्लेटिनम से काम चल जाता है अतः यह सस्ती है।

सलफ्यूरिक ऐसिड के गुण—यह नीरंग तेल का सा चिकना गाढ़ा द्रव है। इसमें कोई गन्ध नहीं है, पर यदि इसे गरम करें तो इसमें दम-घोट गन्ध निकलती है जो गन्धक त्रिऑक्साइड और सलफ्यूरिक ऐसिड वाष्पों की होती है। इसके बहुत हलके विलयनों में अम्लों का स्वादिष्ट खटास होता है। हलका सलफ्यूरिक ऐसिड थोड़ा सा पी लेने से कोई नुकसान नहीं होता, पर सान्द्र ऐसिड तो त्वचा को खा जाता है, क्योंकि इस ऐसिड का पानी के प्रति विशेष स्नेह है—त्वचा के पानी का तत्काल शोषण कर लेता है। अगर कोई सान्द्र ऐसिड पी जाय तो जीभ, गला, और पेट की अँतड़ियां इतनी जल जाती हैं कि मृत्यु हो जाती है। यदि कभी हाथ पर ऐसिड पड़ जाय, तो पहले कपड़े से पोंछ लो, और फिर पानी की धार में धोओ। यदि केवल थोड़े पानी से धोओगे, तो जलन पैदा होगी। फिर सोडियम बाइकार्बोनेट, या खड़िया मिट्टी ऐसिड वाले स्थान पर भुरक दो।

सांद्र शुद्ध सलफ्यूरिक ऐसिड का घनत्व १.८३८४ है। इसमें जब पानी मिलाते हैं, तो पहले आयतन में संकोच होता है। अतः ९५% सलफ्यूरिक ऐसिड का वही घनत्व है जो सान्द्र शुद्ध ऐसिड का। नीचे की सारणी में हम सलफ्यूरिक ऐसिड के विलयनों का घनत्व देते हैं।

सलफ्यूरिक ऐसिड विलयनों का घनत्व, १५°०

घनत्व	प्रतिशत (भार से) H_2SO_4	घनत्व	प्रतिशत (भार से) H_2SO_4	घनत्व	प्रतिशत (भार से) H_2SO_4
१·०००	०·०९	१·६००	६८·७०	१·७६०	८२·४४
१·०५०	७·३७	१·६१०	६९·५६	१·७७०	८३·५१
१·१००	१४·३५	१·६२०	७०·४२	१·७८०	८४·५०
१·१५०	२०·९१	१·६३०	७१·२७	१·७९०	८५·७०
१·२००	२७·३२	१·६४०	७२·१२	१·८००	८६·९२
१·२५०	३३·४३	१·६५०	७२·९६	१·८१०	८८·३०
१·३००	३९·१९	१·६६०	७३·८१	१·८२०	९०·०५
१·३५०	४४·८२	१·६७०	७४·६६	१·८३०	९२·१०
१·४००	५०·११	१·६८०	७५·५०	१·८३५	९३·४३
१·४५०	५५·०३	१·६९०	७६·३८	१·८४०	९५·६०
१·५००	५९·७०	१·७००	७७·१७	१·८४१	९७·००
१·५५०	६४·२६	१·७१०	७८·०४	१·८४१५	९७·७०
१·५६०	६५·२०	१·७२०	७८·९२	१·८४०	९९·२०
१·५७०	६६·०९	१·७३०	७९·८०	१·८४३८४	१००·००
१·५८०	६६·९५	१·७४०	८०·६८		
१·५९०	६७·८३	१·७५०	८१·५६		

• शुद्ध सलफ्यूरिक ऐसिड का हिमांक १०·५°C है, पर प्रयोगशाला के ऐसिडों में २% पानी होता है अतः यह 0° से भी नीचे के तापक्रम पर जमता है। शुद्ध ऐसिड का क्वथनांक २९०° है, पर साथ साथ इस तापक्रम पर विभाजन भी हो जाता है, और विभाजन के साथ साथ क्वथनांक भी ३३७° तक बढ़ जाता है।

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + SO_3$$

शुद्ध सलफ्यूरिक ऐसिड विद्युत् का चालक नहीं है, क्योंकि यह आयनों में विभाजित नहीं होता, पर यदि थोड़ा सा भी पानी इसमें डाल दिया जाय तो आयनीकरण के कारण यह विद्युत् चालक हो जाता है।

सलफ्यूरिक ऐसिड में गन्धक त्रिऑक्साइड गैस अच्छी तरह विलेय है

दोनों के योग से जो ऐसिड मिलता है उसे धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड (fuming) या "ओलियम" (oleum) कहते हैं। इसका नाम नार्डहौसन का सलफ्यूरिक ऐसिड (Nardhausen) भी है। नीचे की सारणी में घनत्व और गन्धक त्रिऑक्साइड की ओलियम में मात्रायें दी गयी हैं।

ओलियम का घनत्व

घनत्व	मुक्त SO_3 (प्रतिशत)	घनत्व	मुक्त SO_3 (प्रतिशत)
१·८८८	१०	२·०२०	६०
१·९२०	२०	२·०१८	७०
१·९५७	३०	२·००८	८०
१·९७६	४०	१·९९०	९०
२·००६	५०	१·९८४	१००

सलफ्यूरिक ऐसिड की रासायनिक प्रतिक्रियायें तीन समूहों में बाँटी जा सकती हैं—(१) पानी के प्रति इसका स्नेह होने के कारण होने वाली प्रतिक्रियायें। (२) इसकी अम्लता के कारण होने वाली प्रतिक्रियायें। (३) इसके उपचायक होने के कारण होने वाली प्रतिक्रियायें।

ऐसिड का पानी के प्रति स्नेह—पानी और सान्द्र ऐसिड के योग से ताप उत्पन्न होता है। विलयन का तापक्रम इस प्रकार १२०° तक पहुँचाया जा सकता है। इसीलिये ऐसिड और पानी के योग से दुर्घटनायें भी हो जाती हैं। यदि विलयन बनाना हो तो अधिक सा पानी लेकर **सान्द्र ऐसिड धीरे धीरे** मिलाना चाहिये। सान्द्र ऐसिड में **पानी कभी न डालना चाहिये।**

पानी और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग होने पर गरमी पैदा होती है, इससे स्पष्ट है कि दोनों के बीच में कोई रासायनिक प्रतिक्रिया हो रही है—सलफ्यूरिक ऐसिड के हाइड्रेट बन रहे हैं। सलफ्यूरिक ऐसिड के कुछ हाइड्रेट जैसे $H_2SO_4 . H_2O$; $H_2SO_4 . 2H_2O$, और $H_2SO_4 . 4H_2O$ तो अलग भी किये जा सके हैं।

विभिन्न सान्द्रताओं पर सलफ्यूरिक ऐसिड के विलयनों के द्रवणांक, घनत्व और वाष्प दाब निकाले गये हैं। इनके वक्रों से यह स्पष्ट होता है कि सलफ्यूरिक ऐसिड के कई हाइड्रेट विद्यमान हैं। इन हाइड्रेटों में से कुछ को निम्न प्रकार चित्रित कर सकते हैं—

ये हाइड्रेट स्थायी यौगिक नहीं हैं। यदि इसके सलफ्यूरिक ऐसिड को विलयन में गरम करके इसका पानी उड़ाया जाय तो यह तब तक अलग होगा जब तक सान्द्रता ९८% न हो जाय। इसके अनन्तर यदि और उबाला जाय तो ऐसिड और पानी दोनों ही भाप में जावेंगे (ऐजिओट्रोपिक या समक्वाथी मिश्रण)।

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का जल के प्रति स्नेह है, इसलिये इसे वस्तुओं के शुष्क करने में काम में लाते हैं—शोषित्र या डेसिकेटर में इसलिये प्यूमिस पत्थर और सान्द्र ऐसिड का व्यवहार होता है। यदि किसी गैस की नमी दूर करनी हो तो उसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड से भरे बल्ब में होकर प्रवाहित करना चाहिये।

सलफ्यूरिक ऐसिड बहुत से यौगिकों के अणुओं से भी पानी खींच लेता है। गन्ने की शक्कर पर सलफ्यूरिक ऐसिड डालें तो केवल कोयला रह जायगा—पानी के अणु ऐसिड में मिल जायंगे—

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4 = 12C + (H_2SO_4 + 11H_2O)$$

इसी प्रकार फॉर्मिक ऐसिड में से कार्बन एकौक्साइड निकलता है—

$$HCOOH + H_2SO_4 = CO + (H_2SO_4 + H_2O)$$

कार्बनिक रसायन में इस प्रकार की अनेक प्रतिक्रियाओं के लिये सलफ्यूरिक ऐसिड का उपयोग होता है—जैसे थैलिक ऐसिड और रिसोर्सिनोल द्वारा रंग बनाने में कुछ बूंदें सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की काफ़ी हैं।

सलफ्यूरिक ऐसिड की अम्लता—हलका सलफ्यूरिक ऐसिड विलयन प्रबल अम्ल है, पर यह नहीं समझना चाहिये कि सलफ्यूरिक ऐसिड प्रबलतम अम्ल है। वस्तुतः हाइड्रोक्लोरिक और नाइट्रिक ऐसिड सलफ्यूरिक ऐसिड से अधिक प्रबल अम्ल हैं। अम्ल की प्रबलता तो इस बात पर निर्भर है कि बराबर सान्द्रताओं पर कौन अधिक हाइड्रोजन आयन देता है। इस प्रकार $\frac{N}{10}$ सलफ्यूरिक ऐसिड में आयन विभाजन केवल ६०·७ प्रतिशत होता है, पर नाइट्रिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड इसी सान्द्रता पर ९६ और ९५% के लगभग आयनीकृत होते हैं।

रामन् वर्ण चित्र से भी यह स्पष्ट है कि सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का सूत्र $OH.\ SO_2\ OH$ होना चाहिये, जिसमें सलफोनिक ऐसिड मूल—$SO_2\ OH$ है, और पानी मिलाने पर इसकी रचना में निम्न प्रकार परिवर्तन होता है—

$$HO.\ SO_2OH \rightleftharpoons H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{--}$$

हलका सलफ्यूरिक ऐसिड अनेक धातुओं के साथ (एंटीमनी, बिसमथ, पारा, ताँबा, सीसा, और राजसी धातुओं को छोड़ कर शेष सब के साथ) हाइड्रोजन गैस देता है—

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड धातुओं के साथ ठंडे तापक्रम पर प्रतिक्रिया नहीं करता पर ऊँचे तापक्रमों पर गन्धक द्विऑक्साइड और दूसरे पदार्थ देता है।

सलफ्यूरिक ऐसिड की उपचायक प्रतिक्रियायें—हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में उपचायक गुण नहीं है, पर गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा उपचयन सम्भव है। साधारणतया प्रतिक्रिया निम्न प्रकार है—

$$H_2SO_4 + \text{य} = H_2O + SO_2 + \text{य}\ O$$

हम कुछ उल्लेखनीय प्रतिक्रियायें यहाँ देंगे—

(१) कार्बन के साथ गरम करने पर सान्द्र ऐसिड कार्बन द्विऑक्साइड और गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

(२) गन्धक के साथ गरम करने पर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

(३) ताँबे के साथ सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड (गरम) ताम्र सलफेट और गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

इस प्रतिक्रिया की व्याख्या दो प्रकार से की जा सकती है—

(क) पहले ताँबा उपचित होकर ताम्र ऑक्साइड बनता है, और यह ऑक्साइड फिर सलफेट में परिणत होता है—

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + H_2O + SO_2$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$
$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

(ख) यह भी माना जा सकता है कि ताँबा सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ पहले तो ताम्र सलफेट और हाइड्रोजन देता है। यह हाइड्रोजन बाद को सलफ्यूरिक ऐसिड का उपचयन करता है।

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + (2H)$$
$$(2H) + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2$$
$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

यदि तापक्रम १७०° के नीचे ही रक्खा जाय (१३०°–१७०°), तो ताँबे और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से थोड़ा सा क्यूप्रस सलफाइड भी बनता है—

$$5Cu + H_2SO_4 = H_2O + Cu_2S + 3(CuO)$$
$$3(CuO) + 3H_2SO_4 = 3H_2O + 3CuSO_4$$
$$5Cu + 4H_2SO_4 = 4H_2O + Cu_2S + 3CuSO_4$$

२७०° के ऊपर क्यूप्रस सलफाइड बिलकुल नहीं बनता।

(४) जस्ता और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड (जिसमें कुछ प्रतिशत पानी भी हो), गरम किये जाने पर यशद सलफेट और गन्धक देता है—

$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 4H_2O + S$$

यदि सलफ्यूरिक ऐसिड कुछ और हलका हो तो हाइड्रोजन सलफाइड भी बनता है—

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + 4H_2O + H_2S \uparrow$$

साथ में कुछ हाइड्रोजन भी बनता है—

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

(५) सान्द्र ऐसिड पोटैसियम ब्रोमाइड के साथ ब्रोमीन मुक्त करता है—

$$H_2SO_4 + KBr = KHSO_4 + HBr \quad \times 2$$
$$2HBr + H_2SO_4 = 2H_2O + Br_2 + SO_2$$

$$3H_2SO_4 + 2KBr = 2KSHO_4 + 2H_2O + Br_2 + SO_2$$

(६) सान्द्र ऐसिड पोटैसियम आयोडाइड के साथ गन्धक, आयोडीन और हाइड्रोजन सलफाइड देता है—

$$H_2SO_4 + KI = KHSO_4 + HI \quad \times 6$$
$$6HI + H_2SO_4 = 4H_2O + S + 3I_2$$

$$7H_2SO_4 + 6KI = 6KHSO_4 + 4H_2O + S + 3I_2$$

और

$$8HI + H_2SO_4 = 4H_2O + H_2S + 4I_2$$

अथवा

$$9H_2SO_4 + 8KI = 8KHSO_4 + 4H_2O + H_2S + 4I_2$$

(७) सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड नैफथलीन को मरक्यूरिक सलफेट की विद्यमानता में (उत्प्रेरक) उपचित करके थैलिक ऐसिड देता है।

$$C_{10}H_8 + 9H_2SO_4 = C_6H_4(COOH)_2 + 10H_2O + 9SO_2 + 2CO_2$$

सलफेट—सलफ्यूरिक ऐसिड द्विभास्मिक अम्ल है। अतः ये सामान्य सलफेट और ऐसिड सलफेट इन दो श्रेणियों के लवण देता है।

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^- \rightarrow 2H^+ + SO_4^{--}$$

पोटैसियम सलफेट, K_2SO_4, और पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट, $KHSO_4$, और इसी प्रकार अन्य लवण होते हैं। सामान्य सलफेटों में निम्न सलफेट निश्चित आकृति के मणिभ देते हैं, जिनमें मणिभीकरण का जल भी होता है—

कॉपर सलफेट $CuSO_4.5H_2O$ (तूतिया या नीला थोथा)
फेरस सलफेट $FeSO_4.7H_2O$ (कसीस, हराकसीस)
यशद सलफेट $ZnSO_4.7H_2O$ (सफ़ेद कसीस)
ये पानी में विलेय हैं।

कुछ सलफेट ऐसे हैं जो परस्पर संयुक्त होकर द्विगुण सलफेट बनाते हैं। इनकी दो जातियाँ हैं—

(१) फिटकरी—इनमें एक सलफेट तो एक-संयोज्यता वाली धातु का होता है, और दूसरा तीन-संयोज्यता वाली धातु का। प्रत्येक फिटकरी के रवे में २४ अणु पानी के होते हैं।

$$ध_2 SO_4, धा_2 (SO_4)_3, 24H_2O$$

साधारण फिटकरी पोटैसियम ऐल्यूमीनियम सलफेट है—$K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$; पर अमोनियम फिटकरी $(NH_4)_2SO_4 Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$; क्रोम फिटकरी, $K_2SO_4 . Cr_2 (SO_4)_3 . 24H_2O$; फेरिक अमोनियम फिटकरी, $(NH_4)_2 SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O$; आदि भी ज्ञात हैं।

(२) दूसरे द्विगुण लवण वे हैं जिनमें एक-संयोज्यता वाली धातु का एक सलफेट होता है, और दूसरा सलफेट दो-संयोज्यता वाली धातु का। इनके मणिभों में पानी के ६ अणु होते हैं।

$$ध'_2 SO_4 . धा'' SO_4 . 6H_2O$$

जैसे—फेरस अमोनियम सलफेट, $FeSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6H_2O$; और क्यूप्रिक पोटैसियम सलफेट $CuSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$

क्षार और पार्थिव क्षार तत्त्वों के सलफेट तप्त किये जाने पर विभक्त नहीं होते, पर भारी धातुओं के सलफेट विभक्त होने पर भास्मिक सलफेट और अन्त में धातु के ऑक्साइड देते हैं—

$$2CuSO_4 = CuO . CuSO_4 + SO_3$$

$$CuO . CuSO \;= 2CuO + SO$$

इन प्रतिक्रियाओं में अधिकतर गन्धक त्रिऑक्साइड गैस निकलती है। फेरस सलफेट अपवाद है क्योंकि इसे गरम करने पर गन्धक द्विऑक्साइड गैस भी निकलती है—

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

विलेय सलफेट बेरियम क्लोराइड के विलयन के साथ बेरियम सलफेट का सफेद अवक्षेप देते हैं जो अम्लों में नहीं घुलता (सांद्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर घुल जाता है)—

$$BaCl_2 + ध_2 SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2ध Cl$$

$$Ba^{++} + SO_4^{--} = BaSO_4 \downarrow$$

सलफेट कोयले के साथ तपाये जाने पर सलफाइड में परिणत हो जाते हैं—

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

परसलफ्यूरिक ऐसिड (Persulphuric Acid)

सन् १८३५ में फैरेडे ने यह देखा कि यदि अच्छी सान्द्रता के सलफ्यूरिक ऐसिड विलयन का विद्युत्-विच्छेदन किया जाय तो साधारणतया जो ऑक्सीजन निकलना चाहिये, वह निकलना बन्द हो जाता है।

$$H_2 \leftarrow 2H^+ \swarrow H_2SO_4 \searrow SO_4^{--} \rightarrow 2SO_4^{--} + 2H_2O$$
$$= 2H_2SO_4 + O_2$$

यदि ५०% सलफ्यूरिक ऐसिड का विलयन बर्फ में ठंढा करके ऊँचे घनत्व की विद्युत्-धारा द्वारा विच्छेदित किया जाय तो परसलफ्यूरिक ऐसिड बनता है। ऐनोड महीन प्लेटिनम के तार का होता है। इसके चारों ओर काँच की नली परदे का काम करती है। कैथोड प्लेटिनम तार का एक वलय होता है जिसे परदे (डायफ्राम) के बाहर रखते हैं। संपूर्ण उपकरण को द्रावण मिश्रण में रख कर ठंढा करते हैं।

$$H_2 \leftarrow H^+ \leftarrow H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- \rightarrow HSO \rightarrow 2HSO_4 \text{ या } H_2S_2O_8$$
कैथोड पर ऐनोड पर

चित्र १२३—परसलफ्यूरिक ऐसिड बनाना

सन् १८६१ में मार्शल (Marshall) ने यह देखा कि यदि पोटैसियम ऐसिड सलफेट, $KHSO_4$, का सान्द्र विलयन बर्फ में ठंडा करके विद्युत्-विच्छेदित किया जाय, तो ऐनोड पर KSO_4 या $K_2S_2O_8$ संगठन के मणिभ जमा होते हैं।

$$KOH = K \leftarrow K^+ \leftarrow KHSO_4 \rightarrow HSO_4^- \rightarrow 2HSO_4 \rightarrow H_2S_2O_8$$
$$+H_2 \quad +H_2O$$

कैथोड पर ऐनोड पर

$$H_2S_2O_8 + 2KOH = K_2S_2O_8$$

पोटैसियम परसलफेट द्वारा हिमांक अवनमन कितना होता है, यह देख कर इसका द्विगुण सूत्र $K_2S_2O_8$ (न कि KSO_4) ठीक माना गया है।

अन्य विधियाँ—(१) परसलफ्यूरिक ऐसिड बनाने की एक विधि यह भी है कि क्लोरोसलफोनिक ऐसिड पर निर्जल हाइड्रोजन परौक्साइड की प्रतिक्रिया करायी जाय—

$$2Cl.SO_3H + H_2O_2 = H_2S_2O_8 + 2HCl$$

(२) सन् २८७८ में बर्थेलो (Berthelot) ने गन्धक द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन के मिश्रण को ओज़ोनाइज़र के विसर्ग में रक्खा। प्रतिक्रिया में जो द्रव्य बना उसे सलफ्यूरिक ऐसिड में घोला—

$$H_2SO_4 + SO_2 + O_2 = H_2S_2O^8$$

गुण—इस प्रकार जो परसलफ्यूरिक ऐसिड बनता है, उसे "पर-द्विसलफ्यूरिक ऐसिड" कहते हैं। इसके नीरंग जलग्राही मणिभ होते हैं जिनका द्रवणांक ६५° है। बहुत समय रख छोड़ने पर या गरम किये जाने पर ऑक्सीजन देने लगते हैं—

$$2H_2S_2O_8 = 2H_2SO_4 + 2SO_3 + O_2$$

इनका पानी में विलयन उदविच्छेदित होकर सलफ्यूरिक ऐसिड और पर-एक-सलफ्यूरिक ऐसिड देता है—

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$$

परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड प्रकाश से भी विभाजित हो जाता है।

पोटैसियम आयोडाइड के विलयन के साथ यह ऐसिड आयोडीन मुक्त करता है—

$$H_2 S_2 O_8 + 2KI = 2KHSO_4 + I_2$$

परसलफेट—परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड के लवण परसलफेट कहलाते हैं। सभी ज्ञात परसलफेट पानी में विलेय हैं। परसलफ्यूरिक ऐसिड और परसलफेट दोनों ही प्रबल उपचायक हैं। इनके विलयनों को गरम किया जाय तो सलफेट और ऑक्सीजन मिलते हैं—

$$2K_2 S_2 O_8 + 2H_2 O = 2K_2 SO_4 + 2H_2 SO_4 + O_2$$

फेरस लवणों को परसलफेट फेरिक बना देते हैं—

$$2FeSO_4 + K_2 S_2 O_8 = Fe_2 (SO_4)_3 + K_2 SO_4$$

मैंगनस लवणों को ये मैंगनीज़ द्विऑक्साइड में परिणत करते हैं—

$$MnSO_4 + K_2S_2O_8 + 2H_2O = MnO_2 + 2KHSO_4 + H_2 SO_4$$

चाँदी के लवण भी सिलवर परौक्साइड में परिणत हो जाते हैं—

$$2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 2H_2 O = 2KHSO_4 + 2HNO_3 + Ag_2O_2$$

इस प्रकार सीस लवण लेड परौक्साइड में परिणत होते हैं—

$$Pb (NO_3)_2 + K_2S_2O_8 + 2H_2O = PbO_2 + 2KHSO_4 + 2HNO_3$$

क्षारीय विलयन में क्रोमियम लवण पोटैसियम परसलफेट के योग से क्रोमेट देते हैं—

$$K_2 S_2 O_8 + H_2 O = 2KHSO_4 + O \quad \times 3$$

$$2CrCl_3 + 6KOH = 2Cr (OH)_3 + 6KCl$$

$$2Cr (OH)_3 + 4KOH + 3O = 2K_2 CrO_4 + 5H_2O$$

$$3K_2S_2O_8 + 2CrCl_3 + 10KOH = 6KHSO_4 + 6KCl + 2K_2CrO_4 + 2H_2O$$

परसलफेटों के विलयन हैलाइडों में से क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन मुक्त करते हैं—

$$2KCl + K_2 S_2O_8 = 2K_2SO_4 + Cl_2$$

$$2KBr + K_2 S_2O_8 = 2K_2SO_4 + Br_2$$

$$2KI + K_2S_2O_8 = 2K_2SO_4 + I_2$$

पर आयोडाइड में से आयोडीन धीरे धीरे निकलती है। प्रतिक्रिया के वेग का अध्ययन किया जा सकता है। आयोडीन और पोटैसियम परसलफेट में फिर प्रतिक्रिया होकर आयोडिक ऐसिड भी बन जाता है—

$$5K_2S_2O_8 + I_2 + 6H_2O = 5K_2SO_4 + 5H_2SO_4 + 2HIO$$

इन उपचयन प्रतिक्रियाओं में मूल समीकरण निम्न है—

$$K_2S_2O_8 + H_2O = 2KHSO_4 + O$$

अथवा

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$

इन सब प्रतिक्रियाओं में पोटैसियम परसलफेट (या पर द्विसलफ्यूरिक ऐसिड) हाइड्रोजन परौक्साइड के समान है। अन्तर इतना है कि हाइड्रोजन परौक्साइड का विलयन पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को नीरंग कर देता है, पर परसलफेट या परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड का विलयन पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को नीरंग नहीं करता।

अमोनियम परसलफेट, $(NH_4)_2S_2O_8$ —यह अमोनियम सलफेट के ठंढे संतृप्त विलयन को विद्युत् विच्छेदित करने पर बनता है। ऐनोड का द्रव अमोनियम सलफेट का संतृप्त विलयन होता है, और ऐनोड प्लैटिनम-कुंडली का होता है। कैथोड द्रव सलफ्यूरिक ऐसिड होता है, और कैथोड सीसे की नली होती है, जो रन्ध्रमय पात्र में रक्खी होती है।

अमोनियम परसलफेट से ही दूसरे परसलफेट बनाते हैं। अमोनियम परसलफेट के संतृप्त विलयन में पोटसियम कार्बोनेट छोड़ने पर पोटैसियम परसलफेट का अवक्षेप आता है—

$$(NH_4)_2S_2O_8 + K_2CO_3 = K_2S_2O_8 \downarrow + (NH_4)_2CO_3$$

इसी प्रकार सोडियम परसलफेट बनता है। बेरियम हाइड्रौक्साइड के योग से बेरियम परसलफेट बनता है। लवण के ऊपर हवा प्रवाहित करके अमोनिया अलग कर देते हैं—

$$(NH_4)_2S_2O_8 + Ba(OH)_2 = BaS_2O_8 + 2NH_3 + 2H_2O$$

कैलसियम परसलफेट इतना अधिक विलेय है, कि इसके मणिभ नहीं बनाये जा सकते।

कैरो का पर-एक-सलफ्यूरिक ऐसिड (Caro's Persulphuric acid), H_2SO_5—सन् १८६८ में कैरो (Caro) ने पोटैसियम परसलफेट को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर एक नया परसलफ्यूरिक ऐसिड बनाया जो प्रबल उपचायक था—यह ऐनीलिन को नाइट्रोबैंज़ीन में परि-

णत कर सकता था। यह परसलफ्यूरिक ऐसिड मार्शल के परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड से भिन्न था। इस ऐसिड का नाम **कैरो का ऐसिड** पड़ा। सन् १९०१ में बायर (Baeyer) और विल्लिगर (Villiger) ने इसका विशेष अध्ययन किया।

बायर और विल्लिगर ने सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ पोटैसियम परसलफेट को पीसा और फिर इसे १ घंटा रख छोड़ा। अब प्राप्त मिश्रण को बर्फ पर डाला। जो सलफ्यूरिक ऐसिड मुक्त रह गया उसे अविलेय बेरियम फॉसफेट के साथ हिला कर दूर कर लिया। इस प्रकार इन लोगों को जो विलयन मिला उसमें संभवतः मार्शल का परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड, कैरो का ऐसिड और हाइड्रोजन परौक्साइड तीनों थे।

विलयन में उन्होंने SO_3 और परौक्साइड ऑक्सीजन O का अनुपात निकाला—

$$\frac{SO_3}{O} = १:१$$

यह अनुपात १:१ मिला अतः केरो ऐसिड का सूत्र—

$$SO_3 + O + H_2O = H_2SO_5$$

H_2SO_5 हुआ।

सन् १९०६ में आहर्ले (Ahrle) ने गन्धक त्रिऑक्साइड और निर्जल हाइड्रोजन परौक्साइड के योग से भी मुक्त कैरो का ऐसिड बनाया—

$$H_2O_2 + SO_3 \rightleftharpoons H_2SO_5$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और हाइड्रोजन परौक्साइड के बीच की प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है—

$$H_2O_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2SO_5 + H_2O$$

कैरो का ऐसिड श्वेत मणिभीय पदार्थ है जिसका द्रवणांक ४५° है। यह ठोस रूप में कई दिन रक्खा जा सकता है, पर धीरे धीरे यह ओज़ोन-युक्त ऑक्सीजन देने लगता है।

कैरो का ऐसिड भी लगभग सभी उपचायक प्रतिक्रियायें देता है जो मार्शल का परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड देता है। अन्तर इतना है कि यह पोटैसियम आयोडाइड के विलयन के साथ तत्क्षण आयोडीन मुक्त कराता है (मार्शल का ऐसिड धीरे धीरे)। पोटैसियम परमैंगनेट के विलयन को यह ऐसिड भी नीरंग नहीं करता। इस प्रकार हाइड्रोजन परौक्साइड, कैरो के ऐसिड और मार्शल के ऐसिड तीनों की पहिचान की जा सकती है।

कैरो के ऐसिड का आयतन अनुमापन कॉस्टिक क्षारों से नहीं किया जा सकता, चाहे मेथिल-ऑरेञ्ज सूचक काम में लावें, चाहे फीनोलथैलीन, मेथिल ऑरेञ्ज तो उपचित हो जाता है, और फीनोलथैलीन से स्पष्ट बिन्दु नहीं मिलता।

कैरो के ऐसिड के लवण नहीं ज्ञात हैं।

थायोसलफ्यूरिक और थायोनिक ऐसिड

[Thiosnlphuric and Thionic Acids]

थायोसलफेट और थायोसलफ्यूरिक ऐसिड, $H_2 S_2 O_3$—थायोसलफ्यूरिक ऐसिड तो अस्थायी है। पर इसके लवण अधिक स्थायी हैं। इन लवणों में **सोडियम थायोसलफेट** सबसे अधिक प्रसिद्ध है। इसे **हाइपो** कहते हैं।

(१) यदि सोडियम सलफाइट के विलयन को गन्धक चूर्ण के साथ उबाला जाय, तो विलयन के ठंढा होने पर एक लवण पृथक् होता है जो $Na_2 S_2 O_3.5H_2 O$, है।

$$Na_2 SO_3 + S = Na_2 S_2 O_3$$

५० ग्राम सोडियम सलफाइड के मणिभों को १०० c.c. पानी में घोलो और ७ ग्राम गन्धक का महीन चूर्ण (गन्धक-पुष्प नहीं, क्योंकि उसमें निष्क्रिय अमणिभ गन्धक होता है) मिलाओ। मिश्रण को धीरे धीरे २ घंटे तक उबालो (कुछ पानी उड़ जायगा, इसलिये बीच बीच में थोड़ा सा पानी डालते जाओ)। जब सब गन्धक विलुप्त हो जाय, गरम विलयन को छान लो, और फिर चीनी की प्याली में औटाओ। विलयन को तब तक गाढ़ा करो, जब तक कि एक मणिभ हाइपो का डालने पर यह मणिभीकृत न होने योग्य बन जाय।

(२) क्षार के व्यवसाय में जो व्यर्थ कैलसियम सलफाइड कूड़े कचड़े में होता है, उससे भी हाइपो बनाया जा सकता है। हवा में खुला रख छोड़ने पर यह कैलसियम थायोसलफेट बन जाता है। इसमें फिर सोडियम कार्बोनेट छोड़कर सोडियम थायोसलफेट बनाते हैं:—

$$2CaS_2 + 3O_2 = 2CaS_2 O_3$$

$$CaS_2 O_3 + Na_2 CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2S_2O_3$$

(३) यदि कॉस्टिक क्षार के साथ गन्धक गलाया जाय या विलयन में उबाला जाय, तो सलफाइड और थायोसलफेट दोनों बनते हैं—

$$6NaOH + 4S = Na_2 S_2O_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$

(४) विलेय सलफाइड के हवा में उपचित होने पर भी थायोसलफेट बनता है—

$$2K_2S + 3O_2 = 2K_2S_2O_3$$
$$2K_2S_5 + 3O_2 = 2K_2S_2O_3 + 6S$$

(५) कच्चे सोडियम सलफाइड को जिसमें कुछ सोडियम कार्बोनेट होता ही है, गन्धक द्विऑक्साइड के साथ गरम करने पर भी हाइपो बनता है—

$$2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

(६) यदि सोडियम सलफाइड और सोडियम सलफाइट का समाणु-मिश्रण लिया जाय और आयोडीन से प्रतिक्रिया करें तो हाइपो बनेगा—

$$Na{-}S{-}Na + I_2 + Na{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}{-}ONaO = 2NaI + Na{-}S{-}SO_2{-}ONa$$

गुण—(१) हाइपो के विलयन में यदि ऐसिड का हलका विलयन छोड़ा जाय तो कुछ क्षणों के लिये थायोसलफ्यूरिक ऐसिड बनता है, पर बाद को यह सलफ्यूरस ऐसिड और गन्धक में विभक्त हो जाता है—

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3$$
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

(२) हाइपो को यदि गरम करें तो यह विभक्त होकर सोडियम सलफेट और सोडियम पंचसलफाइड देता है। इसी प्रकार की प्रतिक्रिया अन्य थायोसलफेटों के साथ भी होती है—

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

भारी धातुओं के थायोसलफेटों के विलयन उबालने पर ही सलफाइड, गन्धक और सलफेट आदि में विभक्त हो जाते हैं।

(३) आयोडीन के विलयन को हाइपो नीरंग करता है। आयोडीन और थायोसलफेट की प्रतिक्रिया में चतुःथायोनेट बनते हैं—

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

(४) फेरिक क्लोराइड के योग से भी हाइपो चतुःथायोनेट में परिणत हो जाता है—

$$2Na_2S_2O_3 + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2NaCl + Na_2S_4O_6$$

ये दोनों प्रतिक्रियायें (३ और ४) आयोडीन के अनुमापन (titration) में काम आती हैं।

(५) अधिक प्रबल उपचायकों के साथ (जैसे क्लोरीन या ब्रोमीन) हाइपो सलफेट और सलफ्यूरिक ऐसिड में परिणत हो जाता है—

$$Na_2 S_2 O_3 + 4Cl_2 + 5H_2 O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

हाइपो का उपयोग "एंटीक्लोर" के रूप में कपड़ों के व्यवसाय में होता है। क्लोरीन द्वारा वस्त्र नीरंग किये जाते हैं, और क्लोरीन की अवशिष्ट मात्रा को हाइपो के विलयन से दूर करते हैं।

(६) हाइपो के विलयन में सिलवर क्लोराइड, सिलवर ब्रोमाइड या सिलवर आयोडाइड आसानी से घुल जाते हैं—

$$Na_2 S_2 O_3 + AgCl = Na.\ AgS_2 O_3 + NaCl$$
$$Na_2 S_2 O_3 + AgBr = Na.AgS_2 O_3 + NaBr$$

इस सोडियम सिलवर थायोसलफेट का स्वाद मीठा होता है। फोटोग्राफी में इसी प्रतिक्रिया के अनुसार हाइपो का उपयोग चित्र स्थायी करने में ("फिक्स") होता है।

(७) रजत नाइट्रेट के विलयन के साथ हाइपो पहले तो सफेद अवक्षेप रजत थायोसलफेट का देता है, पर यह अवक्षेप रजत सलफाइड बनने के कारण बाद को काला पड़ जाता है—

$$2AgNO_3 + Na_2 S_2 O_3 = 2Ag_2 S_2 O_3 \downarrow + 2NaNO$$
$$Ag_2 S_2 O_3 + H_2 O = Ag_2 S \downarrow + H_2 SO_4$$

हाइपो का संगठन—सोडियम सलफेट का एक ऑक्सीजन परमाणु गन्धक परमाणु द्वारा स्थापित कर दिया जाय, तो थायोसलफेट बन जाता है—

$$Na_2 SO_4 \qquad Na_2 S (O_3.S) \text{ या } Na_2 S_2 O_3$$

सोडियम सलफाइट और ऑक्सीजन के योग से जैसे सोडियम सलफेट बनता है, वैसे ही सोडियम सलफाइट और गन्धक के योग से थायोसलफेट बनता है।

$$Na_2 SO_3 + O = Na_2 SO_4$$
$$Na_2 SO_3 + S = Na_2 S_2 O_3$$

सोडियम सलफाइट के दो सूत्र हो सकते हैं—

$$SO_2 \begin{cases} ONa \\ Na \end{cases} \quad \text{या} \quad SO \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}$$

अतः थायोसलफेट के भी दो सूत्रों की संभावना है—

$$S_2 \begin{cases} ONa \\ SNa \end{cases} \qquad SO.S \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}$$

(१) (२)

क्योंकि सोडियम सलफ़ेट, $SO_2 \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}$ है, और थायोसलफेट और सलफेट समान हैं, अतः हाइपो का सूत्र भी संभवतः (१) वाला ही है।

(१) रजत थायोसलफेट और पानी के योग से रजत सलफाइड बनता है, इसका समर्थन निम्न सूत्र के आधार पर होगा।

$$SO_2 \begin{cases} OAg \\ SAg \end{cases} + H_2O = SO_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + Ag_2S$$

इससे भी (१) वाले सूत्र का समर्थन होता है।

(२) एथिल ब्रोमाइड और सान्द्र सोडियम थायोसलफेट विलयन के योग से सोडियम एथिल थायोसलफेट बनता है—

$$C_2H_5Br + Na_2S_2O_3 = C_2H_5.Na.S_2O_3 + NaBr$$

इसको हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम करें, तो एथिल हाइड्रोजन सलफाइड (मरकप्टान), C_2H_5SH, बनता है जिसमें एथिल मूल गन्धक के साथ सीधे सम्बद्ध है। अतः सोडियम एथिल थायोसलफेट में भी एथिल मूल गन्धक के साथ सम्बद्ध होना चाहिये—

$$SO_2 \begin{cases} ONa \\ SC_2H_5 \end{cases} + HOH = SO_2 \begin{cases} ONa \\ OH \end{cases} + C_2H_5SH$$

मरकप्टान (mercaptan) में एथिल मूल गन्धक के साथ ही सम्बद्ध है, इसकी पुष्टि इसके उपचयन से होती है जिससे एथिल सलफोनिक ऐसिड बनता है—

$$C_2H_5SH + 3O = C_2H_5SO_3H$$

अतः हाइपो का सूत्र निम्न हुआ—

थायोसलफेट थायोसलफ्यूरिक ऐसिड

द्विथायोनिक ऐसिड, $H_2S_2O_6$—यदि पानी में पायरोलूसाइट (MnO_2) या लोहे या कोबल्ट के ऑक्साइड आलम्बित किये जायं, और फिर गन्धक द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित करें तो द्विथायोनेट बनते हैं—

(१) $2MnO_2 + 3SO_2 = Mn_2(SO_3)_3 + O$
$= MnS_2O_6 + MnSO_4$

(२) $2Fe(OH)_3 + 3SO_2 = Fe_2(SO_3)_3 + 3H_2O$
$Fe_2(SO_3)_3 = FeS_2O_6 + FeSO_3$

यदि मिश्रण में बेरियम हाइड्रौक्साइड डाला जाय, और विलयन को छाना जाय, तो बेरियम सलफेट और मैंगनस ऑक्साइड (या बेरियम सलफाइट और फेरस हाइड्रौक्साइड) तो छन्ने पर रह जायंगे और विलेय बेरियम थायोसलफेट विलयन में चला आवेगा—

$FeS_2O_6 + FeSO + 2Ba(OH)_2 = 2Fe(OH)_2 \downarrow + BaSO_3 \downarrow + BaS_2O_6$

बेरियम द्विथायोनेट के विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड की गुणित मात्रा छोड़ने पर द्विथायोनिक ऐसिड मुक्त हो जायगा—

$BaS_2O_6 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + H_2S_2O_6$

इसका विलयन गरम करके कुछ गाढ़ा किया जा सकता है, पर अधिक गरम होने पर यह विभक्त हो जाता है—

$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$

इसके लवण भी गरम होने पर गन्धक द्विऑक्साइड देते हैं। (गन्धक नहीं)—

$K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2$

सोडियम द्विथायोनेट और सोडियम संरस के योग होने पर सोडियम सलफाइट बनता है—

$$\begin{array}{l} SO_2.ONa \\ | \\ SO_2.ONa \end{array} + \begin{array}{l} Na \\ \\ Na \end{array} = SO_2 \begin{array}{l} ONa \\ Na \end{array} + SO_2 \begin{array}{l} ONa \\ Na \end{array}$$ अर्थात् $2Na_2SO_3$

इस प्रतिक्रिया के आधार पर द्वि थायोनिक ऐसिड का सूत्र निम्न हुआ—

$$\begin{array}{l} SO_2-OH \\ | \\ SO_2-OH \end{array}$$

त्रिथायोनिक ऐसिड, (Trithionic acid) $H_2S_3O_6$—यह ऐसिड मुक्त रूप में नहीं पाया जाता पर इसके लवण **त्रिथायोनेट** मिलते हैं।

(१) यदि पोटैसियम बाइसलफाइट को गन्धक से साथ धीरे धीरे गरम किया जाय तो पोटैसियम त्रिथायोनेट बनता है—

$$6KHSO_3 + 2S = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$$

(२) पोटैसियम सिलवर थायोसलफेट के विलयन को गरम करें तो सिलवर सलफाइड का अवक्षेप आता है, और विलयन में **पोटैसियम त्रिथायोनेट,** $K_2S_3O_6$, रहता है—

$$\begin{array}{l} SO_2 \begin{array}{l} OK \\ S.Ag \end{array} \\ SO_2 \begin{array}{l} S.Ag \\ OK \end{array} \end{array} = Ag_2S + S \begin{array}{l} SO_2OK \\ SO_2OK \end{array}$$

(३) पोटैसियम थायोसलफेट के विलयन को गन्धक द्विऑक्साइड से तब तक संतृप्त करें जब तक विलयन पीला न पड़ जाय, और फिर तब तक रख छोड़ें जब तक नीरंग न हो जाय, और फिर गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करें तो पोटैसियम त्रिथायोनेट के मणिभ मिलेंगे—

$$2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$$

त्रिथायोनेट लवणों में पोटैसियम लवण ही अधिक प्रसिद्ध है। यह गरम होने पर गन्धक और गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$K_2S_3O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S$$

ठंढे तापक्रम पर यह बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप नहीं देता; रजत नाइट्रेट के साथ पीला अवक्षेप आता है। यह थोड़ी देर में काला पड़ जाता है।

चतुः थायोनिक ऐसिड, $H_2 S_4 O_6$—(१) यह कहा जा चुका है कि सोडियम थायोसलफेट को आयोडीन के विलयन में मिलाया जाय तो आयोडीन का रंग उड़ जाता है। प्रतिक्रिया में सोडियम चतुःथायोनेट बनता है—

$$2Na_2 S_2 O_3 + I_2 = Na_2 S_4 O_6 + 2NaI$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग आयोडीन-अनुमापन में (स्टार्च-निशास्ता-सूचक की उपस्थिति में) किया जाता है।

फोर्डो (Fordos) और गेलिस (Gelis) ने १८४३ में सोडियम चतुः-थायोनेट की खोज की थी। यदि शुद्ध लवण बनाना है, तो आयोडीन को एलकोहल में घोलना चाहिये और विलयन को ठंढा करके बूँद बूँद करके सोडियम थायोसलफेट का संतृत विलयन डालना चाहिये। सोडियम चतुः-थायोनेट एलकोहल की विद्यमानता में पृथक् होने लगेगा। छान कर इसे एलकोहल से धोना चाहिये, और फिर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर सुखा लेना चाहिये।

(२) ताम्र सलफेट और सोडियम थायोसलफेट के योग से पहले तो ताम्र थायोसलफेट का अवक्षेप आता है, पर यह बाद को क्यूप्रस चतुः थायोनेट में परिणत हो जाता है।

$$CuSO_4 + Na_2 S_2 O_3 = CuS_2 O_3$$

$$2CuS_2 O_3 = Cu_2 S_4 O_6$$

(३) बरियम थायोसलफेट के विलयन में आयोडीन मिलाने पर बेरियम चतुःथायोनेट बनता है, और साथ साथ बेरियम आयोडाइड भी बनता है—

$$2BaS_2 O_3 + I_2 = BaI_2 + BaS_4O_6$$

यदि इस मिश्रण में एलकोहल छोड़ा जाय तो एलकोहल में आयोडीन और बेरियम आयोडाइड तो घुल जायँगे, और बेरियम चतुःथायोनेट अविलेय रह जायगा। इसे पृथक् कर लें, और फिर पानी में घोल कर इस बेरियम लवण में सलफ्यूरिक ऐसिड की गुणित मात्रा छोड़ें तो बेरियम सलफेट अवक्षिप्त हो जायगा, और विलयन में मुक्त चतुःथायोनिक ऐसिड रहेगा।

$$BaS_4O_6 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + H_2S_4O_6$$

चतुःथायोनिक ऐसिड नीरंग द्रव है। इसके विलयनों में यह काफी स्थायी है। सीमा से अधिक गाढ़ा करने पर यह निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$H_2S_4O_6 = H_2SO_4 + SO + 2S$$

सेाडियम चतुःथायोनेट सेाडियम संरस और पानी के योग से सेाडियम थायोसलफेट देता है—

$$Na_2S_4O_6 + 2Na = 2Na_2S_2O_3$$

सेाडियम चतुःथायोनेट सेाडियम सलफाइड के योग से भी थायोसलफेट और गन्धक देता है—

$$Na_2S_4O_6 + Na_2S = S + 2Na_2S_2O_3$$

पंचथायोनिक ऐसिड, $H_2S_5O_6$—यदि सलफ्यूरस ऐसिड के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित की जाय तो अनेक पदार्थ बनते हैं। कोलायडीय गन्धक का तो अवक्षेप आता है, और जो दूधिया विलयन होता है (जिसे वेकनरोडर—Wackenroder's का विलयन कहते हैं), उसमें **पंचथायोनिक ऐसिड** होता है। यदि विलयन में एक-तिहाई तुल्यांक मात्रा कास्टिक पोटाश की डालें, और विलयन को स्वतः सूखने दें, तो तो पोटैसियम चतुःथायोनेट का मिश्रण मिलेगा। आंशिक मणिभीकरण द्वारा दोनों के रवों को पृथक् पृथक् कर सकते हैं। जाइलीन और ब्रोमोफार्म के २·५ घनत्व के मिश्रण में प्लावन-विधि द्वारा दोनों के मणिभ अलग किये जा सकते हैं। पोटैसियम चतुःथायोनेट, $K_2S_4O_6$, नीचे बैठ जायगा, और पंचथायोनेट, $K_2S_5O_6$, ऊपर उठ आवेगा।

वेकनरोडर-विलयन में विभिन्न पदार्थ निम्न प्रतिक्रियाओं द्वारा बनते हैं, जैसा कि डेबस (Debus) ने १८८८ में प्रदर्शित किया था—

$$SO_2 + H_2O = H_2SO$$
$$H_2S + 3SO_2 = H_2S_4O_6$$
$$H_2S_4O + H_2SO_3 = H_2S_3O_2 \;\; H_2S_2O_3$$
$$2H_2S_3O_6 + 5H_2S = H_2SO_4 + H_2S_2O_3 + 5H_2O + 8S$$
$$H_2S_4O_6 + H_2S_2O_3 = H_2S_5O_6 + H_2SO_3$$

थायोनिक ऐसिडों की रचना और उनका पारस्परिक संबंध

सोडियम सलफाइड, सोडियम सलफाइट, सोडियम थायोसलफेट आदि के परस्पर युग्म लेकर आयोडीन से प्रतिकृत कराने पर लगभग सभी थायोनेट बन सकते हैं—

(१) $\begin{matrix} Na_2S \\ Na_2SO_3 \end{matrix} + I_2 = \begin{matrix} NaS \\ | \\ NaSO_3 \end{matrix} + 2NaI$

थायोसलफेट, $Na_2S_2O_3$

(२) $\begin{matrix} Na_2SO_3 \\ Na_2SO_3 \end{matrix} + I = \begin{matrix} NaSO_3 \\ | \\ NaSO_3 \end{matrix} + 2NaI$

द्वि-थायोनेट, $Na_2S_2O_6$

(३) $\begin{matrix} Na_2SO_3 \\ Na_2S_2O_3 \end{matrix} + I_2 = \begin{matrix} NaSO_3 \\ | \\ NaS_2O_3 \end{matrix} + 2NaI$

त्रि-थायोनेट, $Na_2S_3O_6$

(४) $\begin{matrix} Na_2S_2O_3 \\ Na_2S_2O_3 \end{matrix} + I_2 = \begin{matrix} NaS_2O_3 \\ | \\ NaS_2O_3 \end{matrix} + 2NaI$

चतुःथायोनेट, $Na_2S_4O_6$

(५) $\begin{matrix} Na_2S_2O_3 \\ Na_2S_2O_3 \end{matrix} + 2I_2 = \begin{matrix} Na—S_2O_3 \\ | \\ S \\ | \\ Na—S_2O_3 \end{matrix} + 4NaI$

$Na_2S_5O_6$

ऊपर दिये गये सूत्रों से यह न समझना चाहिये के Na–Na के बीच में कोई बन्ध है। थायोनिक ऐसिडों की रचना निम्न प्रकार है (ब्रोम्सट्रेण्ड, १८७०)—

$\begin{matrix} SO_2.OH \\ | \\ SO_2.OH \end{matrix}$ द्विथायोनिक ऐसिड

$S \begin{matrix} \diagup SO_2.OH \\ \diagdown SO_2.OH \end{matrix}$ त्रिथायोनिक ऐसिड

$\begin{matrix} S—SO_2OH \\ | \\ S—SO_2OH \end{matrix}$ चतुःथायोनिक ऐसिड

$S \begin{matrix} \diagup S—SO_2OH \\ \diagdown S—SO_2OH \end{matrix}$ पंचथायोनिक ऐसिड

गन्धक के अन्य ऑक्सि-ऐसिड

सलफौक्ज़िलिक ऐसिड (Sulphoxylic acid)—H_2SO_3—यह केवल ज़िंक लवण के रूप में अथवा कार्बनिक यौगिकों के रूप में पाया जाता है। मुक्त अम्ल तैयार नहीं किया जा सका। यशद धातु और सलफ्यूरिल क्लोराइड के योग से यह बनता है—

$$2Zn + SO_2Cl_2 = ZnSO_2 + ZnCl_2$$

फॉर्मेलडीहाइड के साथ इसका निम्न यौगिक मिलता है—

$$HCOH . NaHSO_2 . 2H_2O$$

सोडियम एथिलेट और गन्धक सेस्क्विऑक्साइड के योग से सोडियम सलफौक्सिलेट बनता है—

$$2C_2H_5ONa + S_2O_3 = Na_2SO_2 + (C_2H_2)_2SO_3$$

क्षार के जलीय विलयन और गन्धक एकौक्साइड के योग से भी यह बनता है—

$$2NaOH + SO = Na_2SO_2 + H_2O$$

हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड (Hyposulphurous acid), $H_2S_2O_4$—(१) यदि यशद (जस्ता) धातु को सलफ्यूरस ऐसिड में घोला जाय तो धातु घुल तो जाती है, पर हाइड्रोजन नहीं निकलता। प्रतिक्रिया में यशद सलफाइट तो नहीं, प्रत्युत यशद हाइपोसलफाइट, ZnS_2O_4, बनता है—

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

(२) सोडियम बाइसलफाइट के सान्द्र विलयन में जस्ता धातु की रज छोड़ी जाय और फिर गन्धक द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय, तो सोडियम हाइपोसलफाइट बनता है—

$$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + H_2O$$

$$ZnSO_3 + Ca(OH)_2 = Zn(OH)_2 + CaSO_3$$

इस मिश्रण विलयन में यदि चूना डाला जाय तो जस्ता या यशद हाइड्रौक्साइड बन कर अवक्षिप्त हो जायगा जिसे छान लिया जा सकता है। विलयन को फिर नमक से संतृप्त करें तो सोडियम हाइपोसलफाइट के मणिभ पृथक् होंगे (नमक की उपस्थिति में सोडियम हाइपोसलफाइट की विलेयता कम हो जाती है)।

कैलसियम हाइपोसलफाइट के विलयन में ऑक्ज़ेलिक ऐसिड डालने पर कैलसियम ऑक्ज़ेलेट पृथक् हो जाता है, और पीला विलयन मुक्त हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड का मिलता है—

$$CaS_2O_4 + H_2C_2O_4 = CaC_2O_4 \downarrow + H_2S_2O_4$$

यह पीला विलयन हवा से ऑक्सीजन ले करके उपचित हो जाता है और गन्धक द्विऑक्साइड बनता है—

$$2H_2S_2O_4 + O_2 = 2H_2O + 4SO_2$$

सोडियम हाइपोसलफाइट को सोडियम हाइड्रोसलफाइट भी कहा जाता है। नील की रंगाई में इस लवण का विशेष उपयोग होता है क्योंकि यह अच्छा अपचायक है। यह इंडिगो या नील को इंडिगो-ह्वाइट (श्वेतनील) में परिणत कर देता है, जो विलेय है (नील रंग स्वतः पानी में नहीं घुलता)।

$$Na_2S_2O_4 + 2H_2O = 2NaHSO_3 + 2H \text{ (नवजात)}$$

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H = C_{16}H_{12}N_2O_2$$

नील (अविलेय) श्वेत नील (विलेय)

हाइपोसलफ्यूरस ऐसिड ताम्र सलफेट के विलयन को अपचित करके लाल ताम्रहाइड्राइड, Cu_2H_2, देता है। रजत नाइट्रेट के विलयन का अपचयन करके चाँदी देता है और पारे के लवणों को अपचित करके पारा देता है।

यह ऐसिड और इसके लवण गरम किये जाने पर विभक्त हो जाते हैं—

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$$

सोडियम पायरोसलफाइट

$$= Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + SO_2$$

पायरोसलफ्यूरिक ऐसिड, $H_2S_2O_7$—यह धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड में रहता है—

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट रक्ततप्त किये जाने पर पोटैसियम पायरोसलफेट देता है—

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

नमक और गन्धक त्रिऑक्साइड की प्रतिक्रिया से भी सोडियम पायरोसलफेट बनता है—

$$2NaCl + 3SO_3 = Na_2S_2O_7 + SO_2Cl_2$$

गन्धक के ऑक्सि-हैलोजन यौगिक

सलफ्यूरस और सलफ्यूरिक ऐसिड की रचना के अनुकूल तीन ऑक्सि-हैलोजन यौगिक महत्व के हैं—

$$SO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rightarrow SO\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$ थायोनिल क्लोराइड

$$SO_2\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rightarrow SO_2\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} \rightarrow SO_2\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड सलफ्यूरिल क्लोराइड

थायोनिल क्लोराइड के समान ही थायोनिल ब्रोमाइड, $SOBr_2$, थायोनिल फ्लोराइड SOF_2 और थायोनिल क्लोरो-ब्रोमाइड, $SOClBr$, भी ज्ञात हैं।

थायोनिल क्लोराइड(Thionyl chloride),$SOCl_2$—(१) सोडियम सलफाइट पर फॉसफोरस पंचक्लोराइड की प्रतिक्रिया करने से यह बनता है—

$$SO\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} + 2PCl_5 = SO\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2NaCl$$

(२) यदि फॉसफोरस पंचक्लोराइड के ऊपर गन्धक द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय तो एक द्रव मिलता है, जिसके आंशिक स्रवण से थायोनिल क्लोराइड (क्वथनांक ७८°) और फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड (क्वथनांक १०७°) मिलते हैं—

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

(३) गन्धक और क्लोरीन एकौक्साइड के योग से—१२° पर भी थायोनिल क्लोराइड बनता है—

$$Cl_2O + S = SOCl_2$$

(४) तप्त कोयले पर गन्धक द्विऑक्साइड और कार्बोनिल क्लोराइड गैस प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$COCl_2 + SO_2 = CO_2 + SOCl_2$$

(५) व्यापारिक मात्रा में यह ७५°–८०° पर गन्धक त्रिऑक्साइड और गन्धक क्लोराइड के योग से बनाया जाता है।

$$SO_3 + S_2Cl_2 = SOCl_2 + SO_2 + S$$

मिश्रण में क्लोरीन गैस प्रवाहित करके गन्धक को फिर गन्धक क्लोराइड में परिणत कर लेते हैं।

थायोनिल क्लोराइड नीरंग द्रव है जिसका क्वथनांक ७८° और ०° पर घनत्व १.६७७ है। नम हवा में यह धूम देता है। पानी के योग से यह विभक्त होकर सलफ्यूरस और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl$$
$$= H_2O + SO_2 + 2HCl$$

थायोनिल क्लोराइड को सलफ्यूरस ऐसिड का ऐसिड क्लोराइड मानना चाहिये।

थायोनिल ब्रोमाइड, $SOBr_2$—थायोनिल क्लोराइड और पोटैसियम ब्रोमाइड के योग से थायोनिल ब्रोमाइड बनता है—

$$2KBr + SOCl_2 = SOBr_2 + 2KCl$$

यह नारंगी रंग का द्रव है, जिसका क्वथनांक ५६०/४०मि. मी. है।

थायोनिल फ्लोराइड, SOF_2—थायोनिल क्लोराइड और आर्सेनिक फ्लोराइड, AsF_3 के योग से थायोनिल फ्लोराइड बनता है जिसका क्वथनांक ३२° है।

$$2AsF_3 + 3SOCl_2 = 3SOF_2 + 2AsCl_3$$

यह शुष्क अमोनिया के साथ $2SOF_2 . 5NH_3$, और $2SOF_2 . 7NH_3$ रूप के युक्त यौगिक बनाता है।

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड, $ClSO_3H$—यदि सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड को फॉसफोरस पंचक्लोराइड से प्रवाहित किया जाय तो दो यौगिक बनते हैं—क्लोरोसलफोनिक ऐसिड, $Cl.SO_3H$ और सलफ्यूरिल क्लोराइड, SO_2Cl_2

$$O_2S(OH)(OH) \rightarrow O_2S(Cl)(OH) \rightarrow O_2S(Cl)(Cl)$$

इन प्रतिक्रियाओं में सलफ्यूरिक ऐसिड के हाइड्रौक्सिल मूल एक एक कर के क्लोरोमूल से स्थापित हो जाते हैं।

$$SO_2(OH)_2 + PCl_5 = SO_2(OH)Cl + POCl_3 + HCl$$
$$SO_2(OH)Cl + PCl_5 = SO_2Cl_2 + POCl_3 + HCl$$

इस प्रकार प्रतिक्रिया के मिश्रण में तीन पदार्थ होंगे—क्लोरोसलफोनिक ऐसिड (क्वथ० १५१°), सलफ्यूरिल क्लोराइड (क्वथ० ६९.१°) और फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड (क्वथ० १०७.२°)। इन तीनों के क्वथनांक काफ़ी भिन्न हैं अतः इन्हें आंशिक स्रवण द्वारा अलग अलग किया जा सकता है।

गन्धक त्रिऑक्साइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस के योग से भी क्लोरोसलफोनिक ऐसिड बन सकता है—

$$SO_3 + HCl = Cl.SO_3H$$

फॉसफोरस ऑक्सिक्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से भी क्लोरोसलफोनिक ऐसिड बनता है—

$$2SO_2(OH)_2 + POCl_3 = 2Cl.SO_2(OH) + HPO_3 + HCl$$

व्यापारिक परिमाण पर यह धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड (जिसमें गन्धक त्रिऑक्साइड का आधिक्य हो) और शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड के योग से बनाया जाता है। प्रतिक्रिया समाप्त होने पर स्रवण करके इसे पृथक् कर लेते हैं।

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड नीरंग धूमवान द्रव है जिसका २०° पर घनत्व १.७५३ है। पानी के योग से इसका प्रचंडतापूर्वक उद्विच्छेदन होता है—

$$Cl.SO_3H + H_2O = SO_2(OH)_2 + HCl$$

यदि इसे १७०° तक गरम करें तो यह सलफ्यूरिल क्लोराइड और सलफ्यूरिक ऐसिड देता है—

$$2Cl.SO_2OH = SO_2Cl_2 + SO_2(OH)_2$$

और ऊँचे तापक्रम तक गरम करने पर यह क्लोरीन, गन्धक द्विऑक्साइड और पानी में परिणत हो जाता है।

सिलवर नाइट्रेट और क्लोरोसलफोनिक ऐसिड में उग्रतापूर्वक प्रतिक्रिया होती है, और नाइट्रोसो सलफ्यूरिक ऐसिड बनता है—

$$2Cl.SO_2(OH) + 2AgNO_3 = 2AgCl + 2SO_2(OH).NO_2 + O_2$$

सलफ्यूरिल क्लोराइड, SO_2Cl_2—धूप में यह क्लोरीन और गन्धक द्विऑक्साइड के योग से सीधे बनाया जा सकता है। इस प्रतिक्रिया में गन्धक, जान्तव कोयला अथवा ऐसीटिक एनहाइड्राइड उत्प्रेरक का काम करते हैं—

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2$$

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड को बन्द नली में १८०° तक गरम करके भी इसे बना सकते हैं। जैसा ऊपर कहा जा चुका है, फॉसफोरस पंचक्लोराइड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का देर तक योग करा के भी इसे बनाया जा सकता है।

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड को १% मरक्यूरिक सलफेट के साथ ७०° गरम करने पर भी यह सलफ्यूरिल क्लोराइड बनता है। मरक्यूरिक सलफेट उत्प्रेरक का काम करता है।

सलफ्यूरिल क्लोराइड नीरंग धूमवान द्रव है, जिसका क्वथनांक ६९° है। जल के योग से यह सलफ्यूरिक ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2\left<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2HCl$$

पायरोसलफ्यूरिल क्लोराइड, $S_2O_5Cl_2$ —गन्धक त्रिऑक्साइड और गन्धक क्लोराइड के योग से यह बनता है—

$$5SO_3 + S_2Cl_2 = 5SO_2 + S_2O_5Cl_2$$

सलफ्यूरिल क्लोराइड और गन्धक त्रिऑक्साइड के योग से भी यह बनता है—

$$SO_3 + SO_2Cl_2 = S_2O_5Cl_2$$

गन्धक त्रिऑक्साइड और फॉसफोरस पंचक्लोराइड के योग से भी बनता है—

$$2SO_3 + PCl_5 = POCl_3 + S_2O_5Cl_2$$

पायरोसलफ्यूरिल क्लोराइड नीरंग भारी द्रव है (घनत्व १·८४४।१८°), जिसका क्वथनांक १५०·७°।७३० मि० मी० है। यह थोड़ा ही धूम देता है और पानी के योग से प्रतिक्रिया धीरे धीरे होती है।

$$S_2O_5Cl_2 + 3H_2O = 2H_2SO_4 + 2HCl$$

धूमवान सलफ्यूरिक ऐसिड और कार्बन चतुःक्लोराइड के योग से भी यह बनता है—

$$CCl_4 + 2SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

यह क्लोरोसलफोनिक ऐसिड के दो अणुओं में से पानी निकाल कर बनता है—

$$\begin{matrix}SO_2\left<\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.\\SO_2\left<\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}SO_2\left<\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.\\SO_2\left<\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix} \quad \text{या} \quad \left.\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix}\right>O$$

गन्धक यौगिकों का ऋणाणु संगठन

गंधक द्विऑक्साइड, SO_2—संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या $= ६ + ६ \times २ = १८$। तीन परमाणुओं के अष्टकों के लिये २४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{१}{२}(२४-१८) = ३$

अतः $\overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{S} = O$ या $:\ddot{O}:\ddot{S}::\ddot{O}:$

इसका सूत्र $O = S = O$ ग़लत है।

थायोनिल क्लोराइड, $SOCl_2$ —संयोज्यता वाले ऋणाणु $= ६ + ६ + ७ \times २ = २६$। चार परमाणुओं के अष्टकों के लिये ३२ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{१}{२}(३२-२६) = ३$। अतः इसकी रचना निम्न है—

$\overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{S} \begin{matrix} / Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$ अर्थात् $:\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{Cl}: \; :\ddot{Cl}:$ न कि $O = S \begin{matrix} / Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड, $ClSO_3H$—संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या $= ७ + ६ + ६ \times ३ + १ = ३२$। इस अणु में Cl, S, और तीन O परमाणुओं के अष्टकों के लिये ४० ऋणाणु और हाइड्रोजन के अष्टक के लिये २ ऋणाणु चाहिये। अतः कुल ४२ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{१}{२}(४२-३२) = ५$

$\overset{-}{O} \leftarrow \overset{+}{S}(\rightarrow \overset{-}{O}) \begin{matrix} / O-H \\ \backslash Cl \end{matrix}$ या $\begin{matrix} H \\ :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{Cl}: \\ :\ddot{O}: \end{matrix}$

सलफ्यूरिल क्लोराइड, SO_2Cl_2 —संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या $= ६ + ६ \times २ + ७ \times २ = ३२$। पाँच परमाणुओं के अष्टकों के लिये ४० ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या $= \frac{१}{२}(४०-३२) = ४$।

$\overset{-}{O} \leftarrow \overset{++}{S}(\rightarrow \overset{-}{O}) \begin{matrix} / Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$ या $\begin{matrix} :\ddot{Cl}: \\ :\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}: \\ :\ddot{Cl}: \end{matrix}$ न कि $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!=\! S \begin{matrix} / Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$

सलफ्यूरस ऐसिड, H_2SO_3—संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या $= २ + ६ + ६ \times ३ = २६$। दो हाइड्रोजनों के अष्टकों के लिये $२ \times २ = ४$

ऋणाणु और शेष ४ परमाणुओं के लिये ३२ ऋणाणु चाहिये, अर्थात् कुल ४+३२=३६, अतः बन्धनों की संख्या $=\frac{1}{2}$ (३६-२६) = ५.

$$\begin{matrix} {}^{-}O \nwarrow \overset{+}{} & & O-H \\ & S & \\ {}_{-}O \swarrow \underset{+}{} & & H \end{matrix} \quad \text{या} \quad \begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}:H \\ & \ddot{H} & \end{matrix}$$

H_2SO_3

अतः सलफाइट आयन, SO_3^{--} की रचना निम्न हुई

$$\left[\begin{matrix} {}^{-}O \nwarrow \overset{+}{} & \\ & S - O \\ {}_{-}O \swarrow \underset{+}{} & \end{matrix} \right]^{--}$$

गन्धक त्रिऑक्साइड, SO_3—संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या =६+६×३=२४। ४ परमाणुओं के अष्टकों के लिये ३२ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या $=\frac{1}{2}$ (३२-२४) = ४

$$O = \overset{+}{\underset{+}{S}} \begin{matrix} \nearrow O^{-} \\ \searrow O_{-} \end{matrix} \quad \text{या} \quad \begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}:: & S & :\ddot{O}: \end{matrix}$$

सलफ्यूरिक ऐसिड, H_2SO_4—संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या =२+६+६×४=३२। २ हाइड्रोजन के अष्टकों के लिये ४ ऋणाणु और SO_4 के ५ परमाणुओं के अष्टकों के लिये ४० ऋणाणु चाहिये, योग =४४। अतः बन्धनों की संख्या $=\frac{1}{2}$ (४४-३२) = ६

$$\begin{matrix} {}^{-}O \nwarrow \overset{+}{} & & O-H \\ & S & \\ {}_{-}O \swarrow \underset{+}{} & & O-H \end{matrix} \quad \text{या} \quad \begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ H:\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}:H \\ & :\ddot{O}: & \end{matrix} \quad ;\ \text{न कि} \quad \begin{matrix} O \searrow & & OH \\ & S & \\ O \nearrow & & OH \end{matrix}$$

अतः सलफेट आयन SO_4^{--} की रचना निम्न हुई—

$$\left[\begin{matrix} {}^{-}O \nwarrow \overset{+}{} & & O \\ & S & \\ {}_{-}O \swarrow \underset{+}{} & & O \end{matrix} \right]^{--}$$

मार्शल का परद्विसलफ्यूरिक ऐसिड, $H_2S_2O_8$—संयोज्यता वाले

ऋणाणुओं की संख्या = २ + २ × ६ + ८ × ६ = ६२। अष्टकों के लिये ४ + ८० = ८४ ऋणाणु चाहिये। अतः बन्धनों की संख्या = ½ (८४-६२) = ११

$$\begin{array}{l} {}^{-}O \quad O^{-} \\ \nwarrow \nearrow \\ O-\overset{++}{S}-O-H \\ | \\ O-\overset{++}{S}-O-H \\ \swarrow \searrow \\ {}^{-}O \quad O^{-} \end{array} \quad \text{या} \quad \begin{array}{c} :\ddot{O}: \qquad :\ddot{O}: \\ H:\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:H \\ :\ddot{O}: \qquad :\ddot{O}: \end{array}$$

कैरो का पर-एकसलफ्यूरिक ऐसिड, H_2SO_5—संयोज्यता वाले ऋणाणुओं की संख्या = २ + ६ + ६ × ५ = ३८। अष्टकों के लिये ४ + ४८ = ५२ ऋणाणु चाहिये, अतः बन्धनों की संख्या = ½(५२-३८) = ७

$$\begin{array}{l} {}^{-}O \nwarrow \quad + \quad / O-H \\ \qquad S \\ {}^{-}O \swarrow \quad + \quad \backslash O-O-H \end{array} \quad \text{या} \quad \begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ H:\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:\ddot{O}:H \\ :\ddot{O}: \end{array}$$

थायोनिक ऐसिड, $H_2S_2O_6$—बन्धनों की संख्या = ½ (६८-५०) = ९

$$\begin{array}{l} {}^{-}O \nwarrow \overset{++}{S}-O-H \\ {}^{-}O \swarrow \ | \\ {}^{-}O \nwarrow \ | \\ \qquad S-O-H \\ {}^{-}O \swarrow \ {}^{++} \end{array} \quad \text{या} \quad \begin{array}{c} :\ddot{O}::\ddot{O}: \\ H:\ddot{O}:\ddot{S}:\ \ddot{S}:\ddot{O}:H \\ :\ddot{O}::\ddot{O}: \end{array}$$

इसी प्रकार अन्य थायोनिक ऐसिडों की रचना निम्न है—

$$\begin{array}{l} {}^{-}O \nwarrow \overset{++}{S}-O-H \\ {}^{-}O \swarrow \ | \\ \qquad (S)न \\ {}^{-}O \nwarrow \ | \\ \qquad S-O-H \\ {}^{-}O \swarrow \ {}^{++} \end{array} \quad \text{या} \quad \begin{array}{c} :\ddot{O}: \qquad :\ddot{O}: \\ H:\ddot{O}:\ddot{S}\ :(S)न:\ddot{S}:\ddot{O}:H \\ :\ddot{O}: \qquad :\ddot{O}: \end{array}$$

सेलीनियम

[Selenium]

स्वेडन के ग्रिप्सहोल्म स्थान पर सीस- वेश्म विधि से सलफ्यूरिक ऐसिड बनाया जाता था। इस कारखाने में गन्धक पायराइटीज़ अयस्क (लोह माक्षिक) से प्राप्त होता था। इस कारखाने में राख की एक लाल ढेरी जमा हो गई थी। इसी ढेरी में से बर्ज़ीलियस (Berzelius) ने १८१७ में सेलीनियम की खोज की। पहले लोगों को यह धारणा थी कि ढेरी के लाल पदार्थ में गन्धक का कोई रूपान्तर विद्यमान है, जिसमें थोड़ा सा टेल्यूरियम भी मिला हुआ है। ढेरी का लाल पदार्थ जलने पर पात-गोभी की सी सड़ाँ-यद वाली गंध देता था। बर्ज़ीलियस ने देखा कि यह नया तत्त्व टेल्यूरियम से बहुत मिलता जुलता है। अतः उसने इस तत्त्व को भी उससे मिलता जुलता ही नाम सेलीनियम दिया (टेलस = पृथ्वी, सेलीने = चाँद)।

खनिज—यद्यपि सेलीनियम प्रकृति में काफी विस्तृत है, यह दुष्प्राप्य तत्त्व है। इसके अपने खनिज कम पाये जाते हैं—सीसा, पारा, ताँबा, थैलियम, बिसमथ और चाँदी के कुछ सेलेनाइड मिलते हैं जिनमें सेलीनियम की मात्रा ० से ४८% तक होती है। एक खनिज सेलीनोलाइट (selenolite), SeO_2, है। वोल्केनाइट खनिज में सेलीनियम और गन्धक है—सेलीनियम ६६% तक है। कुछ सेलेनाइट और सेलेनेट भी पाये जाते हैं। विद्युत् विच्छेदन वाले शोधनालयों के ऐनोड-पंक में भी काफी सेलीनियम होता है। उन भट्टियों के धूम्र रज में भी जिनमें पायराइटीज़ जलाया जाता है, सेलीनियम पाया जाता है।

तत्त्व की प्राप्ति—(१) धूम्र पथ की रज से (Flue dust)-धूम्रपथ की रज की ढेरो को पीस कर महीन चूर्ण कर लिया जाता है। फिर इसमें सोडियम कार्बोनेट और सोडियम परौक्साइड मिला कर निकेल की मूषा में गलाते हैं। प्रतिक्रिया में इतना ताप उत्पन्न होता है, कि गलाने के लिये बाहर से गरम करने की आवश्यकता नहीं पड़ती। प्रतिक्रिया पूर्ण होने पर मूषा ठंढी की जाती है, और द्रव्य ठंढा करके तोड़ा जाता है, और पानी के साथ इसकी पिसाई करते हैं। फिर छान कर अविलेय भाग अलग कर देते हैं। छने विलयन को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड द्वारा शिथिल करते हैं और उबालते हैं। ऐसा करने पर सिलिका अवक्षिप्त हो जाता है, और

सेलेनस ऐसिड, H_2SeO_3, विलयन में चला जाता है। इसमें फिर सोडियम सलफाइट मिलाया जाता है। इससे अपचित होकर धूसर वर्ण का सेलीनियम तत्त्व प्राप्त होता है—

$$H_2SeO_3 + 2H_2SO_3 = H_2O + 2H_2SO_4 + Se$$

(२) ऐनोड पंक से (Anode slimes)- इसे महीन पीस डालते हैं, और तप्त सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से प्रभावित करते हैं। ऐसबेस्टस के तख्ते में होकर इसे छानते हैं। छने विलयन को गरम करके सुखा लेते हैं। अवशेषांश को अब सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं। ऐसा करने पर सेलेनस ऐसिड मिलता है। इससे विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड प्रवाहित करने पर सेलीनियम तत्त्व प्राप्त होता है—

$$H_2SeO_3 + H_2O + 2SO_2 = Se + 2H_2SO_4$$

सेलेनस ऐसिड को स्टैनस क्लोराइड, सोडियम थायोसलफेट, फॉसफोरस ऐसिड आर्सीनियस ऐसिड, पोटैसियम आयोडाइड, लोहा या जस्ता किसी से भी अपचित किया जा सकता है। अपचयन करने पर सेलीनियम तत्त्व मिलेगा।

सेलीनियम के रूपान्तर—सेलीनियम के पाँच रूपान्तर प्रसिद्ध हैं—

(१) अमणिभ सेलीनियम—यह कार्बन द्विसलफाइड, कार्बन द्विसेलेनाइड, CSe_2 और द्विआयडोमेथेन, CH_2I_2, में विलेय है। यह सेलेनस ऐसिड के अपचयन से मिलता है। ५०°-६०° तक गरम करने पर यह नरम पड़ जाता है, और २२०° पर बिलकुल द्रव हो जाता है। ७०° पर इसके तार भी खिंच सकते हैं। यह लाल रंग का चूर्ण है।

(२) काँचीय सेलीनियम (Vitreous)-यह भी अमणिभ है। ऊपर लिखे गये लाल सेलीनयम चूर्ण को २१७° के निकट गरम करके शीघ्र वेग पूर्वक ठंढा करने पर यह मिलता है। यह काला काँच सा दीखता है। इसके पतले पत्रों में चटक लाल रंग होता है। काँच के समान इसे भी रगड़ कर विद्युन्मय किया जा सकता है। इसका घनत्व ४·२८ है; इसका द्रवणांक अनिश्चित है।

(३) एकानताक्ष सेलीनियम (Monoclinic) (मणिभ)—अमणिभ सेलीनियम को गरम कार्बन द्विसलफाइड में घोल कर मणिभीकरण करने पर गहरे लाल रंग के अर्ध पारदर्शक मणिभ मिलते हैं। इनका घनत्व ४·४ है। द्रवणांक १७०°-१८०°। यदि ठंढे विलयन में से रवे प्राप्त किये जायं तो उनका रंग नारंगी होता है।

(४) षट् फलकीय धूसर सेलीनियम धातु—अमणिभ सेलीनियम को गला कर २१७° तक ठंढा करने पर और फिर इस तापक्रम पर कुछ देर स्थिर रखने पर सेलीनियम का यह रूपान्तर मिलता है। लाल एकानताक्ष सेलीनियम को १२०° तक गरम करने पर भी यह धीरे धीरे बनता है। इसका घनत्व ४·७८ और द्रवणांक २१७° है। यह कार्बन द्विसेलेनाइड में अविलेय है। यह बिजली का अच्छा चालक है। अन्य रूपान्तरों की अपेक्षा यह अधिक स्थायी और कम क्रियावान है। तीव्र प्रकाश में यह अंधेरे की अपेक्षा अधिक क्रियावान होता है। ४०% सोडियम सलफाइट में इसकी विलेयता तीव्र प्रकाश में रखने पर ६-१४ गुना बढ़ जाती है।

(५) विलेय सेलीनियम (कोलायडीय)—सेलेनस ऐसिड के अपचयन से यह भी बनता है। यह पानी में पूर्णतः विलेय है। लाल धूप-छाँह के रंग का विलयन मिलता है। संभवतः यह कोलायडीय सेलीनियम है। विलयन में यदि ऐसिड या लवण डाले जायं तो यह अधःक्षिप्त हो जाता है।

सेलीनियम के गुण—सेलीनियम के गुण गन्धक के समान हैं। गन्धक के समान ही इसके विभिन्न रूपान्तर होते हैं, जिनका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। सेलीनियम गैस के वाष्प घनत्व के आधार पर इसका अणु ५५०°-९००° के बीच में Se_2 और Se_6 है, ९००°-१८००° के बीच में Se_2 और २०००° के ऊपर यह एकपरमाणुक है।

सेलीनियम धातु साधारण तापक्रम पर बिजली की अच्छी चालक नहीं है, पर २००° पर अच्छी चालक हो जाती है। सेलीनियम के अन्य रूपान्तर इस बात में भिन्नता रखते हैं। उनकी चालकता तापक्रम बढ़ाने पर कम होती है।

सेलीनियम का एक मुख्य अत्यन्त उपयोगी गुण यह है कि थोड़ी ही देर प्रकाश पड़ने पर (१/१००० सेकेंड तक ही क्यों न पड़े) सेलीनियम के रवे की चालकता काफी बढ़ जाती है। अंधेरे में फिर लाने पर अति शीघ्र यह चालकता फिर कम हो जाती है। इस गुण का उपयोग फोटो-इलेक्ट्रिक सेल बनाने में किया जाता है जिसका व्यवहार आज कल बहुत होता है।

सेलीनियम के रासायनिक गुण गन्धक और टेल्यूरियम के बीच के हैं। द्रव सेलीनियम द्रव एंटीमनी, सीसा, बिसमथ, ताँबा, चाँदी और सोना के साथ लगभग पूर्णतः मिश्र्य है।

हवा में गरम करने पर सेलीनियम नीली ज्वाला से जलता है, और ऑक्साइड, SeO_2, बनता है। इसमें दुर्गंधयुक्त जलाँयद आती है।

सेलीनियम हाइड्रोजन से युक्त होकर हाइड्रोजन सेलेनाइड, H_2Se, देता है, और क्लोरीन के साथ क्लोराइड, और धातुओं के साथ सेलेनाइड देता है। यह यौगिक सलफाइडों की अपेक्षा कुछ कम आसानी से बनते हैं, पर सेलीनियम क्लोराइड गन्धक क्लोराइड की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं—इनका जल्दी उदविच्छेदन नहीं होता।

सेलीनियम हाइड्रोजन परौक्साइड या ओज़ोन से उपचित होकर सेलेनिक ऐसिड, H_2SeO_4, देता है।

सेलीनियम सलफ्यूरिक ऐसिड में विलेय है, और हरा विलयन (संभवतः सेलेनो-गन्धक त्रि ऑक्साइड का)—देता है। इसे हलका करें तो सेलीनियम अवक्षिप्त हो जायगा; नाइट्रिक ऐसिड सेलीनियम को सेलेनस ऐसिड में परिवर्तित कर देता है।

सेलीनियम ऑक्साइड—सेलीनियम का प्रसिद्ध ऑक्साइड SeO_2 है। यह सेलीनियम को ऑक्सीजन में (जिसमें नाइट्रस धूम भी कुछ मिला हो) जलाने पर बनता है। सेलीनियम और नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी यह बनता है। पानी के योग से यह ऑक्साइड **सेलेनस ऐसिड**, H_2SeO_3, देता है जो सलफ्यूरस ऐसिड के समान है।

$$H_2O + SeO_2 = H_2SeO_3$$

$$H_2SeO_3 + Na_2CO_3 = Na_2SeO_3 + H_2O + CO_2$$

इस ऐसिड के लवण **सेलेनाइट** (selenite) कहलाते हैं। जैसा कहा जा चुका है, सेलेनस ऐसिड में अपचायक पदार्थ (जैसे गन्धक द्वि ऑक्साइड, स्टैनस क्लोराइड, हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट आदि) डालने पर सेलीनियम अवक्षिप्त हो जाता है।

सेलीनियम का **त्रिऑक्साइड**, SeO_3, कठिनता से बनाया गया है (यह विधि SO_3 बनाने की विधि से सर्वथा भिन्न है)। सेलीनियम को सेलीनियम ऑक्सिक्लोराइड, $SeOCl_2$, में घोल कर ओज़ोन युक्त ऑक्सीजन से प्रभावित करते हैं। ऐसा करने पर श्वेत-पीला या श्वेत पदार्थ, त्रिऑक्साइड, बनता है; पर यह प्रतिक्रिया विश्वसनीय नहीं है, और त्रिऑक्साइड का अस्तित्व सन्दिग्ध है।

सेलेनस ऐसिड के उपचयन से **सेलेनिक ऐसिड**, H_2SeO_4, बनता है। यह उपचयन पोटैसियम परमैंगनेट, क्लोरीन या ब्रोमीन द्वारा किया जा सकता है।

$$H_2SeO_3 + O = H_2SeO_4$$

सब से अच्छी विधि रजत सेलेनाइट, Ag_2SeO_3, में शुद्ध ब्रोमीन डालने की है (रजत ब्रोमाइड छान कर अलग कर लेते हैं)—

$$Ag_2SeO_3 + H_2O + Br_2 = 2AgBr \downarrow + H_2SeO_4$$

सेलेनिक ऐसिड को क्षीण दाब में उड़ा कर निर्जल सेलेनिक ऐसिड भी मिल सकता है। सेलेनिक ऐसिड पानी का योग होने पर गरमी देता है, और कई हाइड्रेट बनते हैं।

सेलेनिक ऐसिड के गरम विलयन में सोना और ताँबा घुल जाते हैं, और ऐसिड अपचित होकर सेलेनस ऐसिड बन जाता है।

सेलेनिक ऐसिड (selenic acid) के लवणों को **सेलेनेट** (selenate) कहते हैं जो सलफेटों के समान हैं—

$$H_2SeO_4 + 2NaOH = Na_2SeO_4 + 2H_2O$$

सेलीनियम को पोटैसियम नाइट्रेट या सोडियम परौक्साइड के साथ गलाने पर भी सोडियम या पोटैसियम सेलेनेट बनते हैं। ये सेलेनेट मणिभीकरण के जल में, मणिभों की आकृति में अथवा विलेयता में सलफेटों से मिलते जुलते हैं। बेरियम सलफेट के समान बेरियम सेलेनेट, $BaSeO_4$, परम अविलेय पदार्थ है। परन्तु बेरियम सेलेनेट को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ यदि उबालें, तो इसका अपचयन हो जाता है, और विलेय सेलेनस ऐसिड बनता है।

$$BaSeO_4 + 4HCl = BaCl_2 + H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2$$

सेलेनेट लवण परस्पर द्विगुण लवण भी बनाते हैं जो फिटकरियों आदि के समान हैं—जैसे $घ_2SeO_4 . FeSeO_4 . 6H_2O$ और $घ_2SeO_4 . Cr_2(SeO_4)_3 . 24H_2O$.

सेलीनियम हैलाइड—साधारण तापक्रम पर सेलीनियम और फ्लोरीन के योग से **सेलीनियम चतुःफ्लोराइड**, SeF_4, बनता है। यदि प्रतिक्रिया ७८° पर हो, तो षट्-फ्लोराइड, SeF_6, बनता है। चतुःफ्लोराइड पानी से उदविच्छेदित हो जाता है।

सेलीनियम दो क्लोराइड देता है—Se_2Cl_2 और $SeCl_4$, सेलीनियम के ऊपर क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर **सेलीनियम एक-क्लोराइड**, Se_2Cl_2,

बनता है। सेलीनियम को धूमवान नाइट्रिक ऐसिड में घोल कर इसमें शुष्क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस प्रवाहित करने पर भी एक-क्लोराइड बनता है। यह भूरा तेल सा पदार्थ है। गरम करने पर यह सेलीनियम और सेलीनियम चतुःक्लोराइड में विभक्त हो जाता है—

$$2Se_2Cl_2 = 3Se + SeCl_4$$

क्लोरीन और सेलीनियम एक-क्लोराइड के योग से **सेलीनियम चतुः क्लोराइड**, $SeCl_4$, बनता है—

$$Se_2Cl_2 + 3Cl_2 = 2SeCl_4$$

यह सेलीनियम ऑक्साइड और फॉसफोरस पंचक्लोराइडके योग से भी बनता है—

$$3SeO_2 + 3PCl_5 = 3SeCl_4 + P_2O_5 + POCl_3$$

यह पीला ठोस पदार्थ है जिसका सरलतासे ऊर्ध्वपात हो सकता है। नम वायु के योग से यह उदविच्छेदित हो जाता है।

सेलीनियम ऑक्सिक्लोराइड, $SeOCl_2$, सेलीनियम का प्रसिद्ध यौगिक है। यह सेलीनियम चतुः क्लोराइड और सेलीनियम ऑक्साइड के योग से (क्लोरोफॉर्म के विलयन में) आसानी से बनता है—

$$SeO_2 + SeCl_4 = 2SeOCl_2$$

सेलीनियम चतुःक्लोराइड के आंशिक उदविच्छेदन से भी यह बनता है—

$$SeCl_4 + H_2O = SeOCl_2 + 2HCl$$

सेलीनियम ऑक्साइड पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड प्रवाहित करने पर $SeO_2 . 2HCl$ बनता है। इससे पानी अलग करने पर भी $SeOCl_2$ रह जाता है। इस प्रकार भी यह बनाया जा सकता है। शुद्ध ऑक्सि-क्लोराइड नीरंग होता है, पर साधारणतः यह पीले रंग का भारी द्रव है। यह कार्बन द्विसलफाइड, क्लोरोफार्म, बैंज़ीन आदि के साथ पूर्णतः मिश्र्य है। इसमें गन्धक, सेलीनियम और टेल्यूरियम आसानी से घुल जाते हैं। इसमें रबर, बेकलाइट, गोंद, सेल्यूलाइड, सरेस आदि पदार्थ भी घुलते हैं। इस प्रकार यह एक अच्छा विलायक है।

सेलीनियम ऑक्साइड और सेलीनियम चतुःब्रोमाइड, $SeBr_4$, के योग से सेलीनियम ऑक्सि-ब्रोमाइड, $SeOBr_2$, भी बनता है जो लाल-पीला ठोस पदार्थ है—द्रवणांक ४१·६°।

हाइड्रोजन सेलेनाइड, H_2Se— ३२०° के नीचे तो हाइड्रोजन और सेलीनियम में योग धीरे धीरे होता है, पर ऊँचे तापक्रमों पर अधिक वेग से, ५७५° पर सबसे अधिक योग होता है।

$$H_2 + Se \rightleftharpoons H_2Se$$

सोडियम सेलेनाइड, Na_2Se, या लोह सेलेनाइड, $FeSe$, पर हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रभाव से यह आसानी से बनता है—

$$FeSe + 2HCl = H_2Se + FeCl_2$$

यह नीरंग गैस है जो ज्वलनशील भी है। इसमें दुर्गन्ध होती है। बर्जीलियस ने लिखा है कि इसका एक बुलबुला सूँघ लेने पर ही नाक इतनी सुन्न हो गयी कि कई घंटे तक तीव्र अमोनिया की गन्ध पता तक न चल सकी। एक आयतन पानी में यह गैस १३·२° पर ३.३१ आयतन घुलती है। इसका विलयन लिटमस के प्रति अम्लीय है। यह गैस धातुओं के लवणों के विलयन के साथ सेलेनाइड के अवक्षेप देती है। बहु-सलफाइडों के समान बहु-सेलेनाइड भी बनते हैं—$घ_2Se_2$, $घ_2Se_3$, $घ_2Se_4$ आदि।

सेलेनोफीन (Selenophene) C_4H_4Se— यह यौगिक कार्बनिक यौगिक थायोफीन (Thiophene) से मिलता जुलता है—

थायोफीन सेलेनोफीन

टेल्यूरियम
[Tellurium]

खनिज-विज्ञानवेत्ताओं के सामने बहुत दिनों से यह बात रहस्य की रही कि कुछ खनिजों में एक ऐसा पदार्थ रहता है जिसमें धातु की सी आभा है, पर जिसकी प्रतिक्रियायें अधातुओं की सी हैं। इसलिये उन्होंने इसका नाम "औरम पेराडौक्सम" या "मेटेलम प्रोब्लेमेटम" अर्थात् "रहस्यमयी धातु" रख छोड़ा था। सन् १७८२ में राइशनस्टाइन (Reichenstein) ने प्रयोगों से यह सिद्ध किया कि यह धातु एक नया तत्त्व है। सन् १७९८ में

क्लैपराथ (Klaproth) ने टेल्यूरियम खनिजों की परीक्षा की और इस नये तत्त्व का नाम टेल्यूरियम रक्खा (टेल्लस = पृथ्वी)। इस प्रकार सेलेनियम की खोज से लगभग २० वर्ष पहले ही टेल्यूरियम तत्त्व की खोज हुई। सन् १८३२ में बर्ज़ीलियस ने इसके यौगिकों की विस्तृत विवेचना की। गन्धक और सेलीनियम से मिलता जुलता होने के कारण टेल्यूरियम को भी आवर्त्त संविभाग के उसी समूह में स्थान मिला।

खनिज—टेल्यूरियम के सूक्ष्मांश प्रकृति में बहुत विस्तृत हैं। यह तत्त्व गन्धक के साथ कहीं कहीं प्राकृतिक रूप में भी पाया जाता है। यह कुछ धातुओं से संयुक्त—टेल्यूराइड के रूप में—भी मिलता है—सिलवेनाइट, (sylvanite) (Au, Ag) Te_2 ; पेटज़ाइट, (petzite) $(Ag,Au)_2Te$, टेट्राडाइमाइट, (tetradymite) $Bi_2 (TeS)_3$, टेल्यूरिक ओकर (ochre) या टेल्यूराइट (tellurite) TeO_2 है। गन्धक और सेलीनियम की अपेक्षा टेल्यूरियम बहुत कम पाया जाता है।

तत्त्व की प्राप्ति—(१) यह तत्त्व लगभग उन्हीं स्थानों से प्राप्त किया जाता है, जिनसे सेलीनियम। सीसा धातु के विद्युत शोधनालय के ऐनोड-पंक में टेल्यूरियम अधिक होता है, पर ताँबे के शोधनालय के ऐनोड-पंक में सेलीनियम अधिक होता है। धूम मार्ग के रज (flue dust) से भी यह प्राप्त किया जा सकता है। रज को सोडियम कार्बोनेट और सोडियम परौक्साइड के साथ गला कर पानी में घोलते हैं। फिर उबलते विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड डालते हैं। सेलीनियम तो $H_2 SeO_3$ के रूप में विलयन में रहता है, पर टेल्यूरियम ऑक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है—

$$Na_2 CO_3 + Te + 2O = Na_2 TeO_3 + CO_2$$

$$Na_2 TeO_3 + H_2 SO_4 = Na_2 SO_4 + TeO_2 \downarrow + H_2O$$

ऐसिड धीरे धीरे छोड़ना चाहिये, नहीं तो झाग बहुत उठता है। यदि ऐसिड बहुत छोड़ दिया जायगा तो टेल्यूरियम ऑक्साइड फिर घुल जायगा।

टेल्यूरियम ऑक्साइड को शुष्क करके कोयले के साथ गरम करें तो टेल्यूरियम तत्त्व प्राप्त होगा—

$$TeO_2 + 2C = Te + 2CO$$

अथवा, टेल्यूरियम ऑक्साइड को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर फिर इसे थोड़ा सा हलका करते हैं, और फिर विलयन में गन्धक द्विऑक्साइड गैसें प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर इसका अपचयन हो जाता है, और टेल्यूरियम तत्त्व का अवक्षेप आता है—

$$TeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = Te + 2H_2SO_4$$

(२) टेट्राडाइमाइट या $Bi_2(TeS)_3$ को सोडियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर सोडियम टेल्यूराइड बनता है—

$$Bi_2(TeS)_3 + 3Na_2CO_3 + 3O_2 = Bi_2O_3 + 3CO_2 + 3Na_2Te + 3SO_2$$

टेल्यूराइड को पानी में घोल लेते हैं, और विलयन में हवा प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर धूसर रंग की टेल्यूरियम धातु अवक्षिप्त हो जाती है—

$$2Na_2Te + O_2 + 2H_2O = 4NaOH + 2Te$$

टेल्यूरियम के गुण—टेल्यूरियम के अनेक रूपान्तरों की चर्चा साहित्य में मिलती है, पर इनका अस्तित्व संदिग्ध है। टेल्यूरस ऐसिड को गन्धक द्विऑक्साइड, हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट, या इसी प्रकार के किसी अपचायक रस से अपचित करने जो टेल्यूरियम मिलता है, उसे बहुधा **अमणिभ** रूपान्तर समझा जाता है, पर संभवतः यह केवल रवेदार रूपान्तर का ही महीन चूर्ण है। अच्छी तरह पिसे चूर्ण का घनत्व ६.०१५ है। गरम करने पर यह रवेदार हो जाता है, और ताप निकलता है। यह मणिभ टेल्यूरियम चाँदी के समान श्वेत होता है। इसमें धातुओं की स्पष्ट आभा होती है, पर यह भंजनशील होता है। ताप और बिजली का भी बुरा चालक है।

टेल्यूरियम का घनत्व ६·२३ से ६·३१ तक होता है। अमणिभ टेल्यूरियम का घनत्व ५·८५ है। यह ४५३° पर पिघलता है और १४००° के निकट उबलता है। टेल्यूरियम का अणुभार Te_2 के अनुसार है। टेल्यूरियम के रॉम्भोफलकीय रवे पानी, और कार्बन द्विसलफाइड में अविलेय हैं, पर नाइट्रिक ऐसिड, सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और अम्लराज में यह विलेय है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में नहीं घुलता, पर गरम कास्टिक सोडा में यह विलेय है। क्षार में घुलने पर टेल्यूराइड और टेल्यूराइट बनते हैं।

टेल्यूरियम हवा में गरम करने पर नीली या हरी ज्वाला से जलता है और टेल्यूरियम ऑक्साइड, TeO_2, बनता है। तुरंत का बना अवक्षिप्त टेल्यूरियम पानी के साथ ५०° पर निम्न प्रतिक्रिया देता है—

$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2$$

मणिभीय टेल्यूरियम के साथ यही प्रतिक्रिया १००° पर होती है।

ऑक्साइड—टेल्यूरियम के तीन ऑक्साइड TeO, TeO_2 और TeO_3 होते हैं। इसमें पहला तो भास्मिक है और शेष दो आम्ल हैं।

टेल्यूरियम सलफौक्साइड को शून्य में २३०° पर गरम करने से **टेल्यूरियम एकौक्साइड**, TeO, बनता है—

$$TeSO_3 = TeO + SO_2$$

यह अमणिभ और भूरे रंग का है।

टेल्यूरियम हवा में जलने पर **द्विऑक्साइड**, TeO_2, देता है, जो श्वेत और मणिभीय होता है। यह पानी में थोड़ा सा विलेय है, और क्षारों के साथ आसानी से गलाया जा सकता है, और **टेल्यूराइट** (tellurite) बनते हैं।

$$TeO_2 + 2NaOH = Na_2TeO_3 + H_2O$$

टेल्यूराइट के विलयन में अम्ल डालने पर **टेल्यूरस ऐसिड**, H_2TeO_3, बनता है—

$$Na_2TeO_3 + 2HCl = H_2TeO_3 + 2NaCl$$

टेल्यूरियम और नाइट्रिक ऐसिड के योग से भी टेल्यूरस ऐसिड बनता है—

$$Te + 4HNO_3 = H_2TeO_3 + H_2O + 4NO_2$$

प्रतिक्रिया में पहले तो टेल्यूरस नाइट्रेट बनता है जो उदविच्छेदित होकर फूला फूला बहुत सा अवक्षेप टेल्यूरस ऐसिड का देता है।

टेल्यूरस ऐसिड क्रोमिक ऐसिड के समान उपचायक रसों के योग से **टेल्यूरिक ऐसिड**, H_2TeO, देता है—

$$H_2Cr_2O_7 = H_2O + Cr_2O_3 + 3O$$
$$3H_2TeO_3 + 3O = 3H_2TeO_4$$

टेल्यूरिक ऐसिड वस्तुतः $H_2TeO_4 . 2H_2O$ अथवा H_6TeO_6 अर्थात् $Te(OH)_6$ है। यह इस रूप में सेलेनिक ऐसिड या सलफ्यूरिक ऐसिड से भिन्न है। यह बहुत क्षीण शक्ति का अम्ल है। नार्मल विलयन में इसका आयनीकरण स्थिरांक १.६×१०^{-४} है। टेल्यूरिक ऐसिड गन्धक द्विऑक्साइड, हाइड्रोजन सलफाइड, हाइड्रैज़ीन हाइड्रेट आदि अपचायक रसों द्वारा अपचित हो जाता है।

टेल्यूरिक ऐसिड को सावधानी के साथ रक्ततप्त करें तो **टेल्यूरियम त्रिऑक्साइड,** TeO_3, बनता है। यह नारंगी रंग का मणिभीय पदार्थ है। पानी में बहुत कम घुलता है। इसे गरम करने पर द्विऑक्साइड और ऑक्सीजन बनता है।

टेल्यूरिक ऐसिड के लवणों को टेल्यूरेट कहते हैं। ये टेल्यूरियम या इसके द्विऑक्साइड को सेडियम कार्बोनेट-सोडियम नाइट्रेट मिश्रण के साथ गला कर बनाये जाते हैं।

$$Te_2 + K_2 CO_3 + 2KNO_3 = 2K_2 TeO_4 + N_2 + CO$$

टेल्यूराइट के क्षारीय विलयन में क्लोरीन प्रवाहित करके भी ये बनाये जा सकते हैं।

$$Na_2 TeO_3 + 2NaOH + Cl_2 = Na_2 TeO_4 + 2NaCl + H_2 O$$

क्षार धातुओं के अधिकांश टेल्यूरेट विलेय हैं और अन्य धातुओं के अविलेय।

हाइड्रोजन टेल्यूराइड, $H_2 Te$—टेल्यूरियम और हाइड्रोजन के सीधे योग से बनता है। मेगनीशियम टेल्यूराइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से भी बनता है—

$$MgTe + 2HCl = H_2 Te + MgCl_2$$

सलफ्यूरिक ऐसिड का विद्युत् विच्छेदन टेल्यूरियम कैथोड के उपयोग के साथ किया जाय, तो भी हाइड्रोजन टेल्यूराइड बनेगा।

हाइड्रोजन टेल्यूराइड अत्यन्त दुर्गन्ध मय गैस है। परंतु शरीर के स्नायुओं पर इसका उतना बुरा प्रभाव नहीं पड़ता जितना कि हाइड्रोजन सेलेनाइड का। यह गैस धूप में विभक्त हो जाती है। यह जलने पर नीली ज्वाला देती है—

$$2H_2 Te + 3O_2 = 2H_2 O + 2TeO_2$$

यह गैस पानी में विलेय है, पर इसका विलयन हवा का शोषण करके विभक्त हो जाता है, और धातु अवक्षिप्त हो जाती है—

$$2H_2 Te + O_2 = 2H_2 O + Te$$

टेल्यूरियम और अन्य धातुओं को साथ गला कर **टेल्यूराइड** (tellu-

ride) बनते हैं। पिघले ऐल्यूमीनियम और टेल्यूरियम के योग से ऐल्यूमीनियम टेल्यूराइड, $Al_2 Te_3$, बनता है। टेल्यूरियम और पोटैसियम सायनाइड, को साथ साथ गला कर पोटैसियम टेल्यूराइड, $K_2 Te$, बनाते हैं। एथिल क्लोराइड और सोडियम टेल्यूराइड के योग से **द्विएथिल टेल्यूराइड**, $(C_2 H_5)_2 Te$, बनाते हैं जो ईथर और थायोईथर, $(C_2 H_5)_2 S$, के समान हैं—

$$2C_2 H_5 Cl + Na_2 Te = 2NaCl + (C_2 H_5)_2 Te$$

टेल्यूरियम फ़्लोराइड, TeF_4 —यह टेल्यूरियम और फ्लोरीन अथवा टेल्यूरियम द्विऑक्साइड और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से बनता है—

$$TeO_2 + 4HF = TeF_4 + 2H_2 O$$

−७८° पर फ्लोरीन और टेल्यूरियम के योग से एक षट्फ्लोराइड, TeF_6, भी बनता है।

टेल्यूरियम क्लोराइड, $TeCl_2$ और $TeCl_4$ —क्लोरीन और टेल्यूरियम के योग से दोनों ही क्लोराइड बनते हैं। द्विक्लोराइड का क्वथनांक ३२७° और चतुःक्लोराइड का ३८०° है। इस प्रकार आंशिक स्रवण द्वारा दोनों अलग किये जा सकते हैं। द्विक्लोराइड पानी के योग से निम्न प्रकार विभक्त होता है—

$$2TeCl_2 + 3H_2 O \rightarrow Te + H_2 TeO_3 + 4HCl$$

गन्धक एक-क्लोराइड, $S_2 Cl_2$, और टेल्यूरियम के योग से भी चतुःक्लोराइड बनता है—

$$2S_2 Cl_2 + Te = 4S + TeCl_4$$

चतुःक्लोराइड परम जलग्राही पदार्थ है, और ठंढे पानी द्वारा विभक्त हो जाता है। टेल्यूरियम का ऑक्सिक्लोराइड नहीं पाया जाता।

टेल्यूरियम ब्रोमाइड, $TeBr_2$ और $TeBr_4$ —टेल्यूरियम और ब्रोमीन के योग से दोनों बनते हैं।

टेल्यूरियम आयोडाइड, TeI_4 —टेल्यूरियम आयोडीन से सीधे संयुक्त नहीं होता पर टेल्यूरस ऐसिड हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के योग से चतुःआयोडाइड बनाता है—

$$H_2 TeO_3 + 4HI = TeI_4 + 3H_2 O$$

टेल्यूरियम सलफौक्साइड, $TeSO_3$ —टेल्यूरियम और गन्धक त्रिऑक्साइड के योग से यह बनता है—

$$Te + SO_3 = TeSO_3$$

टेल्यूरियम को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ हलका गरम करने पर भी यह बनता है—

$$Te + H_2SO_4 = TeSO_3 + H_2O$$

यह लाल अमणिभ पदार्थ है। २३०° तक गरम करने पर यह विभक्त हो जाता है—

$$TeSO_3 = TeO + SO_2$$

अन्य यौगिक—टारटेरिक ऐसिड और सायट्रिक ऐसिड में टेल्यूरियम ऑक्साइड घुलता है और ऐसिड लवण बनते हैं जैसे $Te(HC_4H_4O_6)_4$ और $Te(HC_4H_9O_7)_2$.

प्रश्न

१. प्रकृति में गन्धक किन रूपों में पाया जाता है? इन रूपों में से कौन से वस्तुतः असली बहुल रूप (allotropes) हैं?

२. बहुलरूपता या विविधरूपता किसे कहते हैं? गन्धक के उदाहरण से इसे समझाओ। (लखनऊ, १९३४)

३. गन्धक प्राप्त करने की फ्रैश विधि विस्तार से दो।

४. गन्धक के फ्लोराइड और विभिन्न क्लोराइड कैसे बनते हैं? इनके गुणों का उल्लेख करो।

५. सलफ्यूरस ऐसिड की रचना किस प्रकार की है? इसकी विवेचना करो।

६. सलफ्यूरिक ऐसिड व्यवसाय में सीस-वेश्म प्रतिक्रियाओं की विवेचना करो।

७. सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड द्वारा होने वाली उपचायक प्रतिक्रियाओं के कुछ उदाहरण दो।

८. पोटैसियम परसलफेट और परसलफ्यूरिक ऐसिड कैसे बनाते हैं ? परक्लोरिक ऐसिड और परसलफ्यूरिक ऐसिड की तुलना करो। (आगरा, १९३७)

९. पोटैसियम परसलफेट कैसे बनते हैं ? इसके गुणों की तुलना पोटैसियम परक्लोरेट के गुणों से करो। (आगरा, १९३१)

१०. पर-एकसलफ्यूरिक ऐसिड और पर-द्विसलफ्यूरिक ऐसिड कैसे बनाये जाते हैं ? दोनों के गुणों में क्या अन्तर है ? इनके संगठन पर प्रकाश डालो।

११. सोडियम थायोसलफेट कैसे बनते हैं ? इसका सूत्र तुम क्या समझते हो और क्यों ? इसका उपयोग आयतनात्मक विश्लेषण में क्या है ? कला और व्यापार में इसका क्या उपयोग है ? (काशी, १९४०)

१२. सोडियम थायोसलफेट के बनाने की विधि और इसके गुण बताओ। क्या होता है, जब (१) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की, अथवा (२) आयोडीन विलयन की, अथवा (३) रजत क्लोराइड की इसके साथ प्रतिक्रिया होती है ? (आगरा, १९३२)

१३. सेलीनियम धातु कैसे तैयार की जाती है, और इसके क्या उपयोग हैं ?

१४. सेलीनियम और टेल्यूरियम किन बातों में गन्धक के समान हैं ? सबके हाइड्राइडों की तुलना करो।

१५. सेलीनियम के हेलाइडों का वर्णन दो। सेलेनिक ऐसिड कैसे बनाते हैं ?

अध्याय २१

षष्ठ-समूह के तत्त्व (३)

क्रोमिक, मॉलिबडीनम, टंग्सटन और यूरेनियम

षष्ठ समूह के धातु तत्त्व, क्रोमियम, मॉलिबडीनम, टंग्सटन और यूरेनियम अपनी उपयोगिता की दृष्टि से सब से बड़े महत्त्व के हैं। इन तत्त्वों के भौतिक गुण, और उनके परमाणुओं के ऋणाणु-उपक्रम पिछले अध्याय में दिये जा चुके हैं। ये चारों तत्त्व भौतिक और रासायनिक गुणों में बहुत समान हैं। ये समानतायें इस प्रकार हैं।

(१) जैसे जैसे परमाणुभार बढ़ता है, इस श्रेणी में घनत्व भी बढ़ता जाता है, यद्यपि टंग्सटन का घनत्व (१६·०) यूरेनियम के घनत्व (१८·७) से कुछ अधिक है।

(२) ये सब कठोर दृढ़ धातुयें हैं। इनके द्रवणांक बहुत ऊँचे हैं—टंग्सटन तो ३४००° पर गलता है, और क्वथनांक भी ऊँचे हैं। क्रोमियम का द्रवणांक (१६१५°) सबसे कम है।

(३) ये सब धातुयें अन्य धातुओं के साथ, विशेषतया इस्पात (स्टील) के साथ, मिल कर अच्छी मिश्र-धातुयें बनाती हैं, जैसे क्रोम-इस्पात, क्रोमनिकेल, मॉलिबडीनम-इस्पात, स्टेलाइट (इस्पात और मॉलिबडीनम), क्रोम-टंग्सटन, टंग्सटन इस्पात, आदि। इनमें से टंग्सटन और मॉलिबडीनम के तारों का उपयोग बिजली के लैम्पों में और बिजली के अन्य कामों में होता है क्योंकि इनके द्रवणांक अधिक ऊँचे हैं।

(४) इन चारों के ऑक्साइड विभिन्न संयोज्यताओं के पाये गये हैं जैसे—

CrO, Cr_2O_3 Mo_2O_3, MoO_2 WO_2, WO_3 UO_2, UO_3 और CrO_3 MoO_3

इन तीनों प्रकार के ऑक्साइडों में CrO_3, MoO_3, WO_3, UO_3 ये ६ संयोज्यता वाले विशेष उल्लेखनीय हैं योंकि ये क्रोमिक ऐसिड, मॉलिबडिक ऐसिड; टंग्सटिक ऐसिड और यूरेनिक ऐसिड के अनुद (anhydride) हैं।

(४) क्रोमिक ऐसिड आदि ऐसिडों में उपचायक गुण हैं, पर तत्त्व की परमाणु संख्या ज्यों ज्यों बढ़ती जाती है, ये उपचायक गुण कम होते जाते हैं। मॉलिब्डिक ऐसिड की उपचायकता बहुत कम, और टंग्सटिक ऐसिड की उससे भी कम और यूरेनिक ऐसिड में तो लगभग बिलकुल नहीं है। इन ऐसिडों के लवण क्रोमेट, मॉलिबडेट, टंग्सटेट और यूरेनेट कहलाते हैं। उपचायकता—$H_2CrO_4 > H_2MoO_4 > H_2WO_4 > H_2U_2O_7$

(५) ये चारों तत्त्व अपने ऑक्सिक्लोराइडों के लिये भी प्रसिद्ध हैं—

CrO_2Cl_2	MoO_2Cl_2	WO_2Cl	UO_2Cl
क्रोमिल	मॉलिबडेनिल	टंग्सटनिल	यूरेनिल

(६) क्रोमियम के लवण क्रोमस और क्रोमिक श्रेणियों के हैं। इनमें से क्रोमिक अधिक स्थायी हैं। मॉलिबडीनम के क्लोराइड, सलफेट, हाइड्रौक्साइड आदि पाये जाते हैं जिनकी संयोज्यता अधिकतर २ या ३ है। टंग्सटन के क्लोराइड २ से ६ तक सभी संयोज्यता के पाये जाते हैं, पर हैलाइडों को छोड़ कर अन्य लवण उल्लेखनीय नहीं हैं। इसके सलफाइड, फॉसफाइड और कार्बाइड अवश्य मिलते हैं। यूरेनियम के अधिकतर यूरेनिल लवण (UO_2 म$_2$) प्रसिद्ध हैं, जिनमें यूरेनिल मूल UO_2^{++} है।

नीचे की सारणी में इन तत्वों के हैलाइडों का उल्लेख किया गया है—

तत्त्व	फ्लोराइड	क्लोराइड	ब्रोमाइड	आयोडाइड
क्रोमियम	CrF, CrF	$CrCl_2$, $CrCl_3$	$CrBr_2$, $CrBr_3$	CrI_2, CrI_3
मॉलिबडीनम	MoF_6	$MoCl_3$, $MoCl_4$, $MoCl_5$	$MoBr_2$, $MoBr_3$ $MoBr_4$	MoI_2, MoI
टंग्सटन	WF_6	WCl_2, WCl_3, WCl_4 WCl	WBr_2, WBr_5, WBr_6	WI_2, WI_4
यूरेनियम	UF_4, UF_6	UCl_3, UCl_4, UCl_5	UBr_4	UI_4

(७) क्रोमियम लवणों, क्रोमेटों आदि की समता मैंगनीज़-लवणों या मैंगनेटों आदि से है जो आगे के समूह का तत्त्व है। इसी प्रकार की समता मॉलिबडीनम और मैसूरियम, अथवा टंग्सटन और रेनियम में होनी चाहिये। पर मैसूरियम और रेनियम दुष्प्राप्य तत्त्व हैं और उनका अध्ययन विस्तार से नहीं किया जा सकता।

क्रोमियम, मैंगनीज़ और लोहे के लवणों में भी समानता है—तीनों धातुओं के द्रवणांक और क्वथनांक बहुत ऊँचे हैं। तीनों के लवण–अस और–इक श्रेणियों के होते हैं। तीनों के लवण रंगदार होते हैं। क्रोमिक लवण क्रोमस की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं, फेरिक और फेरस लवण दोनों स्थायी हैं पर फेरिक अधिक स्थायी हैं, परन्तु मैंगनस लवण मैंगनिक लवणों की अपेक्षा अधिक स्थायी है। मैंगनीज, लोहे और क्रोमियम के लवण द्विगुण लवण भी बनाते हैं (फिटकरियाँ भी)। क्रोमियम और मैंगनीज़ तो अनुचुम्बकीय हैं, और लोहा अयस्चुम्बकीय (ferromagnetic) हैं। इन तीनों के लवण अनुचुम्बकीय हैं।

यद्यपि क्रोमेट, द्विक्रोमेट, मैंगनेट, परमैंगनेट, आदि उपचायक लवण क्रोमियम और मैंगनीज़ के बनते हैं, तथापि लोहे के फेराइट और फेरेट इतने स्थायी और उपयोगी नहीं हैं।

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के संपर्क से लोहा और क्रोमियम दोनों निष्चेष्ट (passive) हो जाते हैं।

क्रोमियम, Cr

[Chromium]

भारतवर्ष में बिलोचिस्तान, मैसूर और सिंहभूमि (बिहार-उड़ीसा) सलेम (मद्रास) और अंडमन में क्रोमाइट (chromite) अयस्क पाये जाते हैं। मैसूर के अयस्क में ३५–४० प्रतिशत तक क्रोमियम ऑक्साइड, Fe_2O_3, होता है।

क्रोमियम का मुख्य अयस्क क्रोमाइट (chromite), $FeCr_2O_4$, (अथवा $FeO.\ Cr_2O_3$) है। एक सीस क्रोमेट क्रोकोइसाइट (crocoisite) $PbCrO_4$, भी पाया जाता है। क्रोमिटाइट, (chromitite), $(Fe, Al)_2O_3.\ 2Cr_2O_3$ में लोहे और क्रोमियम के अतिरिक्त ऐल्यूमीनियम भी है।

धातुकर्म—यदि क्रोमाइट अयस्क को कार्बन, चूना और फ्लोरस्पार के साथ बिजली की भट्टी में तपाया जाय तो लोहे और क्रोमियम का मिश्र-धातु तैयार होता है—

$$FeCr_2O_4 + 4C = Fe.\ 2Cr + 4CO$$

पर यदि शुद्ध क्रोमियम प्राप्त करना हो, तो क्रोमाइट अयस्क से शुद्ध क्रोमियम ऑक्साइड (जिसमें ज़रा सा भी लोहे का ऑक्साइड न हो) प्राप्त करना चाहिये।

इस काम के लिये क्रोमाइट अयस्क को चूने और क्षार के साथ वायु-मंडल के ऑक्सीजन की विद्यमानता में गलाते हैं। ऐसा करने से कैलसियम क्रोमेट बनता है—

$$2FeO.\ Cr_2O_3 + 4CaO + 7O = Fe_2O_3 + 4CaCrO_4$$

कैलसियम क्रोमेट को सोडियम कार्बोनेट के संसर्ग में लाने पर यह सोडियम क्रोमेट में परिणत हो जाता है, और कैलसियम कार्बोनेट का अवक्षेप आ जाता है—

$$CaCrO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2CrO_4$$

सोडियम क्रोमेट के आम्ल विलयन में अब हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करते हैं जिससे यह क्रोमियम लवण में परिणत हो जाता है—

$$2Na_2CrO_4 + 10HCl + 3H_2S = 4NaCl + 2CrCl_3 + 8H_2O + 3S \downarrow$$

छान कर गन्धक का अवक्षेप अलग कर देते हैं। विलयन में यदि अब क्षार का विलयन डाला जाय तो क्रोमियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आवेगा—

$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

क्रोमियम हाइड्रौक्साइड को तापाने पर शुद्ध क्रोमियम ऑक्साइड रह जायगा—

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$

इस प्रकार क्रोमाइट अयस्क से शुद्ध **क्रोमियम ऑक्साइड** मिल गया। इससे क्रोमियम धातु बनाने की दो विधियाँ हैं—(१) डेविल (Deville) **विधि**—इसमें ऑक्साइड को चूने की मूषा में शक्कर के कोयले के साथ गरम करते हैं। अपचयन निम्न प्रकार होता है—

$$Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$$

(२) **गोल्डश्मिट** (Goldschmidt) **की तापन विधि** (Thermite)-

चित्र १२४—तापन विधि

इसे ऐल्यूमिनो-थर्मिक विधि भी कहते हैं। इसमें क्रोमियम ऑक्साइड और ऐल्यूमीनियम धातु के चूर्ण का मिश्रण लेते हैं। आग्नेय मिट्टी की बड़ी मूषा में इस मिश्रण को रखते हैं और चारों ओर से बालू रक्खी जाती है। मेगनीशियम चूर्ण और बेरियम परौक्साइड के बने हुये कारतूस द्वारा मिश्रण में आग लगाई जाती है। प्रतिक्रिया में इतनी गरमी पैदा होती है कि ऐल्यूमिना और क्रोमियम धातु दोनों गल जाते हैं। निचली तह क्रोमियम धातु की होती है—

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3 + \text{ ११२ किलोकेलॉरी}$$

क्रोमियम प्लेटिंग में विद्युत्‌विच्छेदन विधि से भी क्रोमियम धातु बनायी जाती है। इसमें विलयन २५० ग्राम प्रति लीटर क्रोमियम त्रिऑक्साइड और ३–५ ग्राम प्रति लीटर क्रोमियम सलफेट का लेते हैं। विलयन तापक्रम ४०° रक्खा जाता है। ऐनोड लेड (सीसे) का होता है, और कैथोड उस धातु का जिस पर क्रोमियम चढ़ाना हो। विद्युत्-धारा प्रतिवर्ग डेसीमीटर कैथोड के हिसाब से ११ ऐम्पीयर घनत्व की लेते हैं।

अति शुद्ध क्रोमियम क्रोमिक क्लोराइड विलयन के विद्युत्-विच्छेदन से मिलता है। कैथोड पारे का लेते हैं। जो क्रोमियम संरस बनता है उसे यदि शून्य में स्रवित करें तो शुद्ध क्रोमियम रह जाता है।

धातु के गुण—इसके भौतिक गुणों का उल्लेख पहले किया जा चुका है। यह नील श्वेत धातु है। शुद्ध क्रोमियम काँच से भी अधिक कठोर है। यदि क्रोमियम में कार्बन मिला हो तो कठोरता हीरे की कठोरता के कुछ निकट पहुँच जाती है। वायु में गरम करने पर इसकी ऊपर तह में ही थोड़ा सा उपचयन होता है।

क्रोमियम पर हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का धीरे धीरे प्रभाव पड़ता है—

$$2Cr + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$$

हलके नाइट्रिक ऐसिड में क्रोमियम घुल जाता है।

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से क्रोमियम सलफेट और गन्धक द्विऑक्साइड बनता है—

$$2Cr + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H$$

$$H_2SO_4 + 2H = 2H_2O + SO_2 \qquad \times 3$$

$$2Cr + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3SO_2$$

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के प्रभाव से धातु निश्चेष्ट (passive) हो जाती है। संभवतः इसके पृष्ठ पर अदृष्ट ऑक्साइड की हलकी सी तह जम जाती है। इस प्रकार निश्चेष्ट बने क्रोमियम को हलके नाइट्रिक ऐसिड में रक्खा जाय तो यह नहीं घुलता। क्रोमियम को क्रोमिक ऐसिड में थोड़ी देर रक्खा जाय, तो भी यह निश्चेष्ट हो जाता है।

इस निश्चेष्टता को दूर करने की विधि यह है कि हलके सल्फ्यूरिक ऐसिड के विलयन में निश्चेष्ट क्रोमियम को रक्खो और जस्ता (ज़िंक) से इसे विलयन के भीतर छुआओ। गैलवनिक प्रतिक्रिया द्वारा निश्चेष्टता दूर हो जायगी (नवजात हाइड्रोजन ऑक्सइड की अदृष्ट तह को अपचित कर देगा)।

फेरोक्रोम (Ferrochrome)—इसके बनाने की विधि पहले दी जा चुकी है अर्थात् क्रोमाइट अयस्क को चूने और कोयले के साथ गरम करके यह बनाया जाता है। यह लोहे और क्रोमियम का मिश्रधातु है। इसमें ७०–८० प्रतिशत तक क्रोमियम होता है।

यदि क्रोम-स्टील बनाना हो तो गले हुये इस्पात में फेरोक्रोम की उचित मात्रा डालनी चाहिये। यदि इसमें २–४ प्रतिशत कार्बन भी हो तो बहुत ही कठोर इस्पात मिलेगा जिसका उपयोग इंजीनियरिंग के काम में होता है। **निष्कलंक इस्पात** में (stainless steel), जिस पर ऐसिड का असर नहीं होता, ८४ प्रतिशत लोहा, १३ प्रतिशत क्रोमियम और १ प्रतिशत निकेल होता है। इस पर जंग भी नहीं लगता।

क्रोम-निकेल मिश्रधातु के द्रवणांक बहुत ऊँचे होते हैं, और इनका उपचयन भी नहीं होता, अतः इनके तारों का उपयोग बिजली की भट्टियों के बनाने में होता है।

क्रोमियम संरस (एमलगम) को गरम करने पर ज्वलनशील क्रोमियम (आतिशबाज़ी के योग्य) प्राप्त होता है। यह गरम करने पर नाइट्रोजन से संयुक्त हो जाता है और क्रोमियम नाइट्राइड, CrN, बनता है।

क्रोमियम के ऑक्साइड—क्रोमियम के चार ऑक्साइड मिलते हैं (१) क्रोमस ऑक्साइड, CrO, (२) क्रोमियम सेस्क्वि ऑक्साइड, Cr_2O_3, (३) क्रोमियम द्विऑक्साइड, CrO_2; और (४) क्रोमिक एनहाइड्राइड (अनुद), CrO_3

क्रोमस ऑक्साइड, CrO—क्रोमियम संरस पर हलके नाइट्रिक ऐसिड के उपचायक प्रभाव द्वारा यह बनाया जाता है। क्रोमियम संरस को हवा में खुला रख छोड़ने पर भी यह बनता है। यह काला चूर्ण है।

यह उल्लेखनीय बात है कि क्रोमस लवणों और क्षार के योग जो **क्रोमस हाइड्रॉक्साइड**, $Cr(OH)_2$, बनता है, उसे गरम करके क्रोमस ऑक्साइड नहीं बना सकते। यह गरम करने पर क्रोमिक ऑक्साइड, Cr_2O_3, हाइड्रोजन और पानी देता है—

$$2Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2O + H_2$$

क्रोमिक ऑक्साइड या क्रोमियम एकार्ध (सेस्कि) ऑक्साइड, Cr_2O_3—क्रोमिक लवणों और अमोनियम हाइड्रौक्साइड या अन्य क्षारीय विलयनों के योग से **क्रोमिक हाइड्रौक्साइड**, $Cr(OH)_3$, का हरा, या पीत-नील अवक्षेप आता है। इसे तपाने पर क्रोमिक ऑक्साइड रह जाता है जो परम-स्थायी पदार्थ है।

$$CrCl_3 + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 + 3NH_4Cl$$
$$२Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$

अमोनियम द्विक्रोमेट के मणिभों को गरम करने पर भी क्रोमिक ऑक्साइड मिलता है, नाइट्रोजन और पानी निकल जाते हैं—

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट को गन्धक या किसी अपचायक पदार्थ के साथ गरम किया जाय तो भी क्रोमिक ऑक्साइड मिलेगा—

$$K_2Cr_2O_7 + S = K_2SO_4 + Cr_2O_3$$

मरक्यूरस क्रोमेट को धीरे धीरे गरम करने पर सुन्दर हरा ऑक्साइड मिलता है—

$$4Hg_2CrO_4 = 8Hg + 2Cr_2O_3 + 5O_2$$

क्रोमिक ऑक्साइड दो प्रकार का होता है। क्रोमिक हाइड्रौक्साइड या अमोनियम द्विक्रोमेट को धीरे धीरे गरम करने से जो ऑक्साइड मिलता है वह अमणिभ, और अम्लों में अविलेय है, पर यह प्रबल उत्प्रेरक है (जैसे अमोनिया के उपचयन में)।

यदि अमणिभ ऑक्साइड को जोरों से अकेले गरम किया जाय अथवा कैलसियम कार्बोनेट और बोरन त्रिऑक्साइड के साथ गलाया जाय तो जो ऑक्साइड मिलता है वह मणिभ, अम्लों में अविलेय और निष्क्रिय है। पोटैसियम द्विक्रोमेट और सामान्य नमक को मिला कर तपाने पर भी मणिभ ऑक्साइड मिलता है।

क्रोमिक ऑक्साइड का द्रवणांक १९९०° है। इस कारण भट्टियों में इसका अस्तर बहुधा किया जाता है। आग का इस पर असर नहीं होता। रंगीन काँच और पोर्सलेन के व्यवसाय में भी इसका उपयोग है। तेल के साथ मिला कर पेंट में भी काम आता है।

यदि क्रोमिक ऑक्साइड को विलयन में लाना हो तो इसे पोटैसियम हाइड्रोजन सलफेट के साथ गलाना चाहिये।

सोडियम, कार्बोनेट और सोडियम नाइट्रेट के मिश्रण के साथ गलाने पर यह सोडियम क्रोमेट देता है।

$$Cr_2O_3 + 2Na_2O + 3O = 2Na_2CrO_4$$

क्रोमिक हाइड्रौक्साइड, $Cr(OH)_3$—क्रोमिक लवण को कास्टिक सोडा या अमोनिया के साथ अवक्षिप्त करने पर क्रोमिक हाइड्रौक्साइड बनता है—

$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

हरे क्रोमिक लवण तो हरा हाइड्रौक्साइड देते हैं, पर बैंजनी क्रोमिक लवण धूसर-नील रंग का हाइड्रौक्साइड देते हैं। यह अवक्षेप जल-युक्त होता है, और जल के अणुओं की संख्या अनिश्चित है।

यदि बैंजनी क्रोमिक लवण को अमोनिया विलयन के साथ ठंडे तापक्रम पर अवक्षिप्त किया जाय तो पीत-नील रंग का अवक्षेप मिलता है। इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर सुखावें तो $Cr(OH)_3.2H_2O$ पदार्थ मिलता है।

इस पदार्थ को हाइड्रोजन के प्रवाह में २००° पर गरम करें तो $CrO(OH)$ मिलेगा, और रक्ततप्त करने पर यह दमकता हुआ अविलेय Cr_2O_3 देगा।

क्रोमिक हाइड्रौक्साइड का ताज़ा नीला अवक्षेप कॉस्टिक क्षारों में घुल कर हरा सा विलयन देता है जो ऋणात्मक श्लैष या कोलायडीय विलयन है। यह पार्चमेंट पत्र के आर पार नहीं निकल पाता। कुछ लोग भूल से इसे विलेय क्रोमाइट, $Na_2Cr_2O_4$ या $Na[Cr(OH)_4]$ समझते हैं।

क्रोमियम ऑक्साइड को कॉस्टिक सोडा के साथ गलाया जाय तब भी संभवतः क्रोमाइट $Na_2O.Cr_2O_3$, बनता है—

$$Cr_2O_3 + 2NaOH = Na_2Cr_2O_4 + H_2O$$

प्रकृति में जो क्रोमाइट मिलता है वह फेरस क्रोमाइट, $FeCr_2O_4$, है। क्रोमाइट को क्षार और सोडियम नाइट्रेट या क्लोरेट के साथ गरम करें तो सोडियम क्रोमेट बनता है—

$$2Na_2Cr_2O_4 + 4NaOH + 3O_2 = 4Na_2CrO_4 + 2H_2O$$

क्रोमिक हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को कॉस्टिक सोडा और ब्रोमीन जल के साथ उबाला जाय, तब भी यही प्रतिक्रिया होती है—

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$$

इसे इस प्रकार समझ सकते हैं—

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$
$$Br_2 + 2NaOH = 2NaBr + O + H_2O \quad \times 3$$
$$Cr_2O_3 + 4NaOH + 3O = 2Na_2CrO_4 + 2H_2O$$

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8HO$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग क्रोमियम के परीक्षण में किया जाता है।

सोडियम परौक्साइड और क्रोमिक हाइड्रौक्साइड से भी यही प्रतिक्रिया की जा सकती है—

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$
$$Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + O \quad \times 3$$
$$Cr_2O_3 + 4NaOH + 3O = 2Na_2CrO_4 + 2H_2O$$

$$2Cr(OH)_3 + 3Na_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 2H_2O$$

क्रोमियम द्विऑक्साइड, CrO_2 (या Cr_3O_6)— इसे क्रोमिक क्रोमेट $Cr_2O_3 . CrO_3$ भी समझना चाहिये। ऐसे कार्बनिक यौगिक बनाये गये हैं जिनमें क्रोमियम की संयोज्यता ४ है, अतः यह संभव है कि यह CrO_2 ही हो। क्रोमियम सेस्किऑक्साइड को हवा में गरम करने पर यह बनता है—

$$2Cr_2O_3 + O_2 \rightleftharpoons 4CrO_2$$

क्रोमिक ऐसिड और क्रोमियम हाइड्रौक्साइड के योग से भी यह बनता है। यह काला चूर्ण है। रक्तताप पर विभक्त होकर यह ऑक्सीजन और क्रोमिक ऑक्साइड देता है—

$$4CrO_2 = 2Cr_2O_3 + O_2$$

क्षारों के प्रभाव से यह क्रोमिक ऑक्साइड और क्रोमेट में आसानी से परिणत हो जाता है।

क्रोमियम त्रिऑक्साइड, क्रोमिक ऐसिड या क्रोमिक एनहाइड्राइड (अनुद), CrO_3—पोटैसियम द्विक्रोमेट के विलयन में सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड डालने पर लाल विलयन मिलता है जो क्रोमिक अनुद, CrO_3, का है। इसे भूल से क्रोमिक ऐसिड भी कहते हैं, जिसका वास्तविक सूत्र H_2CrO_4 होना चाहिये।

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट का संतृप्त विलयन बनाओ, और इसमें ठंढा सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड डालो, विलयन को अच्छी तरह टारते जाओ। विलयन के ठंढे किये जाने पर गहरे लाल रंग के मणिभ पृथक् होंगे। ऊपर से द्रव निथार दो और रन्ध्रमय प्लेट पर दबा कर मणिभों का पानी दूर कर दो। इन मणिभों को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड (घनत्व १·४६) से धोया जा सकता है। इस शक्ति के ऐसिड में ये मणिभ अविलेय हैं। इन्हें रेणु-उष्मक पर धीरे-धीरे गरम करके सुखाया जा सकता है।

क्रोमियम त्रिऑक्साइड के गहरे लाल रंग के मणिभ होते हैं। ये १९३° पर पिघलते हैं। मणिभ पानी में घुल कर जो विलयन देते हैं उसमें क्रोमिक ऐसिड नहीं, बल्कि **द्विक्रोमिक ऐसिड**, $H_2Cr_2O_7$, होता है। इस धारणा की पुष्टि विलयन के हिमांक अवनमन और विद्युत् चालकता से होती है। शुद्ध द्विक्रोमिक ऐसिड विलयन से पृथक् नहीं किया जा सकता। कहा जाता है कि क्रोमियम त्रिऑक्साइड के मणिभों को थोड़े से पानी के साथ गरमाने पर क्रोमिक ऐसिड, H_2CrO_4, मिलता है, पर इसका अस्तित्व संदिग्ध है। यदि यह ऐसिड बनता भी हो, तथापि यह बड़ा अस्थायी है।

द्रवणांक के आगे और गरम करने पर क्रोमियम त्रिऑक्साइड में से ऑक्सीजन निकल जाता है और भूरा क्रोमिक क्रोमेट रह जाता है—

$$6CrO_3 = 2Cr_2O_3 \cdot CrO_3 + 3O_2$$

और आगे गरम करने पर क्रोमियम सेस्क्वि-ऑक्साइड मिलता है—

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

क्रोमियम त्रिऑक्साइड पानी में घुल कर अनेक आयनें देता है—

क्रोमेट आयन, CrO_4^{--}

द्विक्रोमेट आयन, $Cr_2O_7^{--}$

त्रिक्रोमेट आयन, $Cr_3O_{10}^{--}$

चतुःक्रोमेट आयन, $Cr_4O_{13}^{--}$

$$CrO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + CrO_4^{--}$$
$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{--} + H_2O$$
$$CrO_4^{--} + Cr_2O_7^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_3O_{10}^{--} + H_2O$$
$$CrO_4^{--} + Cr_3O_{10}^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_4O_{13}^{--} + H_2O$$

क्रोमिक ऐसिड या त्रिऑक्साइड प्रबल उपचायक पदार्थ है। यदि इसके ऊपर एलकोहल डाला जाय तो यह जल उठता है। इसका विलयन शक्कर, ऑक्ज़ेलिक ऐसिड, काग़ज़ आदि द्वारा अपचित हो जाता है। यह गन्धक द्विऑक्साइड को त्रिऑक्साइड में, स्टेनस क्लोराइड को स्टेनिक क्लोराइड में, आर्सीनियस ऑक्साइड को आर्सेनिक ऑक्साइड में, फेरस लवणों को फेरिक लवणों में परिणत कर देता है। इन प्रतिक्रियाओं की आधार प्रतिक्रिया यह है—

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$$

बहुधा ये प्रतिक्रियायें पोटैसियम द्विक्रोमेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ की जाती हैं। इनका उल्लेख पोटैसियम द्विक्रोमेट के साथ किया जावेगा। कार्बनिक रसायन में क्रोमिक त्रिऑक्साइड और हैम ऐसीटिक ऐसिड का विलयन बहुधा उपचयन के काम में आता है।

पोटैसियम क्रोमेट, K_2CrO_4 —जैसा कि पहले कहा जा चुका है, क्रोमाइट अयस्क को चूने के साथ (या चूने के पत्थर के साथ) हवा में गरम किया जाय तो पोटैसियम क्रोमेट बनता है—

$$4CaCO_3 + 2Cr_2O_3 + 3O_2 = 4CaCrO_4 + 4CO_2 \uparrow$$

अयस्क का लोहा फेरिक ऑक्साइड के रूप में बच रहता है। कैलसियम क्रोमेट के विलयन में पोटैसियम कार्बोनेट मिलाने पर पोटैसियम क्रोमेट बनता है और कैलसियम कार्बोनेट का अवक्षेप पृथक् हो जाता है—

$$CaCrO_4 + K_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + K_2CrO_4$$

मिश्रण को छानने पर पोटैसियम क्रोमेट, K_2CrO_4, का पीला विलयन मिलता है। इसे सुखाने पर क्रोमेट के मणिभ मिलते हैं।

पोटैसियम क्रोमेट के मणिभ नीबू के रंग के समान पीले होते हैं। १०० ग्राम पानी में १५° पर ये ६२ ग्राम और १००° पर ७९ ग्राम विलेय हैं। ये विषैले होते हैं। गरम करने पर ये विभक्त नहीं होते। क्षारीय या शिथिल अपचायक पदार्थों द्वारा पोटैसियम क्रोमेट का विलयन अपचित हो जाता है।

$$2K_2CrO_4 = 2K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

पोटैसियम क्रोमेट के पीले विलयन में अम्ल डाला जाय तो रंग लाल हो जाता है क्योंकि द्विक्रोमेट आयन, $Cr_2O_7^{--}$, बन जाती है—

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

या

$$2CrO_4^{--} + 2H^{++} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{--} + H_2O$$

इसी प्रकार द्विक्रोमेट के विलयन में क्षार का विलयन डाला जाय, तो पीला विलयन क्रोमेट का बनता है –

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$

या

$$Cr_2O_7^{--} + 2OH^- = 2CrO_4^{--} + H_2O$$

पोटैसियम क्रोमेट का विलयन अनेक लवणों के साथ **क्रोमेटों** का अवक्षेप देता है। बेरियम और सीस क्रोमेट पीले होते हैं, और ऐसीटिक ऐसिड में अविलेय हैं—

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 \downarrow + 2KCl$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 \downarrow + 2CH_3COOK$$

इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग सीस और बेरियम आयनों की पहिचान में किया जाता है।

रजत नाइट्रेट का विलयन पोटैसियम क्रोमेट के साथ ईंट के से लाल रंग का अवक्षेप देता है—

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 \downarrow + 2KNO_3$$

यह अवक्षेप ऐसिडों में, या अमोनिया में विलेय है। पोटैसियम क्लोराइड के विलयन में घुल जाता है, क्योंकि रजत क्रोमेट की अपेक्षा रजत क्लोराइड अधिक अविलेय है—

$$Ag_2CrO_4 + 2KCl = 2AgCl \downarrow + K_2CrO_4$$

भास्मिक बिसमथ क्रोमेट, $(BiO)_2Cr_2O_7$ नारंगी-पीले रंग का होता है। भास्मिक यशद क्रोमेट, $Zn_2(OH)_2CrO_4 . H_2O$, पीले रंग का होता है।

पोटैसियम द्विक्रोमेट, $K_2 Cr_2O_7$—पोटैसियम क्रोमेट के संतृप्त विलयन में सलफ्यूरिक ऐसिड की गुणित मात्रा डालने पर पोटैसियम द्विक्रोमेट बनेगा। साथ में पोटैसियम सलफेट भी बनता है, पर द्विक्रोमेट की विलेयता सलफेट की अपेक्षा बहुत कम है अतः ठंढा करने पर इसके मणिभ पृथक् हो जावेंगे—

$$2K_2 CrO_4 + H_2 SO_4 = K_2 SO_4 + K_2 Cr_2 O_7 + H_2 O$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट के बड़े लाल मणिभ ४००° के निकट पिघलते हैं। पिघला कर यदि ठंढा किया जाय तो अब इस प्रकार का पदार्थ मिलता है जिसके मणिभ छोटे छोटे होते हैं, और जिन्हें आसानी से पीसा जा सकता है। पोटैसियम द्विक्रोमेट १०० ग्राम पानी में १५° पर १० ग्राम और १००° पर ६४ ग्राम विलेय है।

पोटैसियम द्विक्रोमेट बहुत ही अच्छा उपचायक पदार्थ है। इसकी प्रतिक्रियायें दो वर्ग की हैं—

१. ऐसिड के अभाव में प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार चलेंगी—

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O + 3\ य = 2KOH + 2Cr(OH)_3 + 3\ य O$$

२. **ऐसिड की विद्यमानता में—**

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 + 3\ य = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3\ य O$$

अथवा

$$Cr_2O_7^{--} + 8H^+ + 3\ य = 2Cr^{+++} + 4H_2O + 3\ य O$$

कुछ विशेष प्रतिक्रियायें हम नीचे देते हैं—

(क) फेरस सलफेट के विलयन को यह फेरिक सलफेट में परिणत करता है (अनुमापन में इस प्रतिक्रिया का उपयोग होता है)—

$$K_2 Cr_2 O_7 = K_2 O + Cr_2 O_3 + 3O$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad \times 3$$

$$K_2O + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + H_2O$$

$$Cr_2O + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

अथवा आयनों के रूप में

$$Cr_2O_7^{--} + 6Fe^{++} + 14H^+ = 6Fe^{+++} + 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

(ख) यह गन्धक द्विऑक्साइड को सलफ्यूरिक ऐसिड में परिणत करता है—

$$SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4 \qquad \times 3$$
$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

इस प्रकार गन्धक द्विऑक्साइड गैस की (सलफाइटों की) पहिचान की जाती है। पोटैसियम द्विक्रोमेट से भीगे कागज़ का रंग क्रोमिक लवण बनने के कारण नीला पड़ जाता है।

(ग) पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन मुक्त करता है--

$$2KI + 2H_2SO_4 + O = 2KHSO_4 + H_2O + I_2 \qquad \times 3$$
$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

$$6KI + 11H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 = 8KHSO_4 + 7H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2$$

(घ) यह एलकोहल के विलयन को ऐलडीहाइड में परिणत करता है—

$$C_2H_5OH + O = CH_3CHO + H_2O \qquad \times 3$$
$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

$$3C_2H_5OH + K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 3CH_3CHO + 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

(५) पोटैसियम द्विक्रोमेट सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से (अथवा सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और किसी क्लोराइड के साथ) क्रोमिल क्लोराइड, CrO_2Cl_2, नामक पदार्थ की भूरी वाष्पें देता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 6H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 6KHSO_4 + 3H_2O$$

क्रोमिल क्लोराइड गहरे लाल रंग का द्रव है जिसका क्वथनांक ११६° है। पानी के योग से यह क्रोमिक ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट का उपयोग कच्चे चमड़े को पकाने में भी किया जाता है। खाल को पहले द्विक्रोमेट के आम्ल विलयन में रखते हैं और फिर

इसका अपचयन हाइपो के विलयन से करते हैं। खाल के छेदों में क्रोमिक ऑक्साइड भर जाता है जिससे खाल पक जाती है (क्रोमटैनिंग)।

अमोनियम द्विक्रोमेट, $(NH_4)_2Cr_2O_7$— पोटैसियम द्विक्रोमेट के संतृत विलयन में अमोनियम क्लोराइड डालने पर यह बनता है। जैसा कहा जा चुका है यह शीघ्र जलाया जा सकता है (दियासलाई की आग को ही यह पकड़ लेता है) और चमत्कारपूर्ण रूप से इसका विभाजन होता है—

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

त्रिक्रोमेट और चतुःक्रोमेट—पोटैसियम द्विक्रोमेट या क्रोमिक ऐसिड में सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड की उचित मात्रा मिलाने पर इनके लाल रवे मिलते हैं।

त्रिक्रोमेट $= K_2Cr_3O_{10} = K_2O + 3CrO_3$

चतुःक्रोमेट $= K_2Cr_4O_{13} = K_2O + 4CrO_3$

क्लोरोक्रोमेट—यदि गरम सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में पोटैसियम द्विक्रोमेट का चूरा मिलाया जाय और फिर विलयन को ठंढा किया जाय तो पोटैसियम क्लोरोक्रोमेट के लाल मणिभ मिलते हैं—

$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2KCrO_3.Cl + H_2O$$

पोटैसियम क्लोराइड के संतृत विलयन में क्रोमिल क्लोराइड मिलाने पर भी क्लोरोक्रोमेट बनता है—

$$CrO_2Cl_2 + KCl + H_2O = KCrO_3Cl + 2HCl$$

इसे क्रोमिक और पोटैसियम क्लोराइड का योगशील यौगिक $(CrO_3.KCl)$ समझना चाहिये। इसे **पेलिगोट का लवण** (Peligot's salt) भी कहते हैं। इसके अणु की रचना संभवतः निम्न प्रकार है—

क्लोरोक्रोमेट क्लोरोक्रोमिक ऐसिड

अतः क्रोमिक ऐसिड, H_2CrO_4, क्रोमिल क्लोराइड, और क्लोरोक्रोमिक ऐसिड का सम्बंध निम्न प्रकार हुआ—

क्रोमिक ऐसिड क्लोरोक्रोमिक ऐसिड क्रोमिल क्लोराइड

परक्रोमिक ऐसिड (Perchromic acid)—यदि पोटैसियम क्रोमेट के विलयन में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड, और हाइड्रोजन परौक्साइड डाला जाय, तो गहरे रंग का विलयन मिलता है। इस विलयन को ईथर के साथ हिलावें, तो ईथर की तह में चटक नीला रंग मिलेगा। ईथर में घुले इस नीले पदार्थ को "नीला परक्रोमिक ऐसिड" कहते हैं। यह बहुत स्थायी नहीं है। साधारण तापक्रम पर यह ८-१० घंटे में ही विभक्त हो जाता है। यह पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में से आयोडीन मुक्त करता है। कार्बनिक भस्मों के साथ जैसे ऐनिलिन, पिरिडिन, या अन्य एमिन अथवा एलकेलॉयड, यह नीले अथवा अन्य रंगों के लवण देता है जो विस्फोटक हैं।

यदि नीले परक्रोमिक ऐसिड का सूत्र $HCrO_5$ माना जाय तो इसके लवण CrO_4 (O य). H_2O_2, माने जायंगे। ये सब विभक्त होने पर ऑक्सीजन देते हैं। कुछ लोग नीले परक्रोमिक ऐसिड को H_3CrO_7 मानते हैं। इसकी रचना अनिश्चित है। संभवतः यह क्रोमियम परक्रोमेट ही है, न कि ऐसिड। यह विभक्त होकर क्रोमियम द्विक्रोमेट देता है (प्रकाश और राय के मतानुसार)।

क्षारीय क्रोमेटों के विलयन में हाइड्रोजन परौक्साइड डालने पर लाल लवण मिलते हैं जिनकी रचना संभवतः $य_3 CrO_8$ है। ये ऐसिडों का योग होने पर ऑक्सीजन मुक्त करते हैं और नीले लवण देते हैं।

यदि मेथिल ईथर में क्रोमिक ऐसिड, CrO_3, घोला जाय और विलयन को -२०° तक ठंढा करके इसमें ९७% हाइड्रोजन परौक्साइड मिलाया जाय, और फिर नीले ईथर विलयन को पृथक् करके -३०° पर शून्य में इसे सुखावें तो गहरे नीले रंग का पदार्थ मिलता है जो संभवतः शुद्ध "नीला परक्रोमिक ऐसिड" है। इसका सूत्र $H_3CrO_8 . 2H_2O$ है। इसे $(OH)_4 . Cr-(O.OH)_3$ भी लिख सकते हैं। लाल लवण संभवतः इसके निर्जल ऐसिड, H_9CrO_8, के लवण हैं—

$$\begin{matrix} O \searrow \\ O \nearrow \end{matrix} Cr\,(O.OH)_3$$

क्रोमस लवण

[Chromous Salts]

इन लवणों में क्रोमियम की संयोज्यता दो है। क्रोमस लवण कम पाये जाते हैं। इनका रंग नील-बैंजनी होता है। ये सब प्रबल अपचायक हैं, और शीघ्र उपचित होकर क्रोमिक लवण बन जाते हैं।

$$2CrCl_2 + 2HCl + O = 2CrCl_3 + H_2O$$

$$2Cr^{++} + 2H^+ + O = 2Cr^{+++} + H_2O$$

क्रोमस लवण वायु के ऑक्सीजन से भी उपचित हो जाते हैं।

क्रोमस लवण या तो क्रोमियम धातु और अम्लों, के योग से बनते हैं (गरम करने पर)—जैसे

$$Cr + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2$$

अथवा क्रोमिक लवणों को हलके ऐसिड और जस्ते के प्रभाव से अपचित करके बनाये जाते हैं—

$$2CrCl_3 + Zn + 2HCl = 2CrCl_2 + ZnCl_2 + 2HCl$$

अथवा

$$Cr^{+++} + H = Cr^{++} + H^+$$

क्रोमस क्लोराइड, $CrCl_2 . 4H_2O$—पोटैसियम द्विक्रोमेट को जस्ता और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से प्रतिकृत करने पर विलयन का रंग पहले तो हरा पड़ता है क्योंकि क्रोमिक क्लोराइड बनता है, पर यही रंग बाद को क्रोमस क्लोराइड बनने पर नीला हो जाता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 4H_2O + 3O$$

$$6HCl + 3O = 3H_2O + 3Cl_2$$

$$2CrCl_3 + 2H = 2CrCl_2 + 2HCl$$

$$K_2Cr_2O_7 + 12HCl + 2H = 2KCl + 2CrCl_2 + 7H_2O + 3Cl_2$$

क्रोमस क्लोराइड के नीले विलयन में यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस प्रवाहित की जाय तो क्रोमस क्लोराइड के नीले मणिभ अवक्षिप्त हो जाते हैं। ये $CrCl_2 . 2H_2O$ हैं।

क्रोमिक क्लोराइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर निर्जल क्रोमस क्लोराइड मिलता है—

$$2CrCl_3 + H_2 = 2CrCl_2 + 2HCl$$

क्रोमियम धातु को हाइड्रोजन क्लोराइड के प्रवाह में गरम करने पर भी यह मिलता है। इसके मणिभ सफेद रेशमी सुइयों के से होते हैं। १३००° पर क्रोमस क्लोराइड का वाष्प घनत्व ११३ है, और १६००° पर ८६। $CrCl_2$ सूत्र के आधार पर वाष्प घनत्व ६१ और Cr_2Cl_4 के आधार पर १२२ होना चाहिये, अतः स्पष्टतः निम्न साम्य पाया जाता है—

$$2CrCl_2 \rightleftharpoons Cr_2Cl_4$$

क्रोमस ऐसीटेट, $Cr(CH_3COO)_2$ —बहुत कम विलेय होने के कारण क्रोमस लवणों और सोडियम ऐसीटेट के योग से यह प्राप्त हो जाता है। पोटैसियम द्विक्रोमेट, जस्ता और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से क्रोमस क्लोराइड का जो नीला विलयन मिला, उसमें सोडियम ऐसीटेट का संतृप्त विलयन डालने पर क्रोमस ऐसीटेट का लाल अवक्षेप आवेगा—

$$CrCl_2 + 2CH_3COONa = Cr(CH_3COO)_3 + 2NaCl$$

इस लाल अवक्षेप को छान कर शून्य में सुखाया जा सकता है। यह स्थायी पदार्थ है।

क्रोमस ऐसीटेट से ही बहुधा अन्य क्रोमस लवण बनाये जाते हैं—

$$Cr(CH_3COO)_2 + 2HCl = CrCl_2 + 2CH_3COOH$$

$$Cr(CH_3COO)_2 + H_2SO_4 = CrSO_4 + 2CH_3COOH$$

(हलका)

क्रोमस सलफेट, $CrSO_4.7H_2O$—क्रोमस ऐसीटेट को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर क्रोमस सलफेट बनाया जाता है। इसकी रचना और आकृति फेरस सलफेट, $FeSO_4.7H_2O$, के समान है। यह नीले मणिभ देता है।

क्रोमस सलफेट अन्य सलफेटों के साथ द्विगुण लवण भी बनाता है जैसे $K_2SO_4.CrSO_4.6H_2O$।

क्रोमस सलफेट का अमोनियित विलयन ऐसीटिलीन और नाइट्रिक ऑक्साइड गैसों का शोषण भी करता है ($CrSO_4.NO$ जैसे $FeSO_4.NO$)।

क्रोमस हाइड्रौक्साइड, $Cr(OH)_2$—क्रोमस लवणों के विलयन में कॉस्टिक सोडा का विलयन डालने पर क्रोमस हाइड्रौक्साइड का भूरा-पीला अवक्षेप मिलता है। यह वायु से ऑक्सीजन लेकर क्रोमिक हाइड्रौक्साइड में परिणत हो जाता है--

$$2Cr(OH)_2 + O + H_2O = 2Cr(OH)_3$$

नम क्रोमस हाइड्रौक्साइड शीघ्र हाइड्रोजन देकर भी क्रोमिक हाइड्रौक्साइड बन जाता है—

$$2Cr(OH)_2 + 2H_2O = 2Cr(OH)_3 + H_2 .$$

क्रोमस ऑक्साइड, CrO—यह क्रोमस हाइड्रौक्साइड को गरम करके नहीं बनाया जा सकता। क्रोमियम संरस को हवा में खुला रख छोड़ने पर यह काले चूर्ण के रूप में मिलता है।

क्रोमस कार्बोनेट, $CrCO_3$—यह क्रोमस क्लोराइड के नीले विलयन में सोडियम कार्बोनेट डाल कर बनाया जाता है। यह धूसर रंग का अवक्षेप देता है।

$$CrCl_2 + Na_2CO_3 = CrCO_3 \downarrow + NaCl$$

क्रोमिक लवण

[Chromic Salts]

क्रोमिक लवण साधारणतः जो अन्य धातुओं के लवणों के समान प्रतीत होते हैं पर इनमें एक विशेष अन्तर यह है कि ये पूरी तरह से आयनित नहीं होते। ये बहुधा दो रंग के पाये जाते हैं—हरे और बैंजनी। दोनों के गुणों में बड़ा अन्तर है। उदाहरण के लिये क्रोमिक क्लोराइड को ले सकते हैं। हरा क्रोमिक क्लोराइड पानी में विलेय है, पर बैंजनी अविलेय है। हरे क्रोमिक क्लोराइड के विलयन में रजत नाइट्रेट का विलयन डालें, तो एक तिहाई क्लोरीन ही रजत क्लोराइड के रूप में अवक्षिप्त होती है—

$$CrCl_3 + AgNO_3 = CrCl_2 . NO_3 + AgCl \downarrow$$

न कि

$$CrCl_3 + 3AgNO_3 = Cr(NO_3)_3 + 3AgCl \downarrow$$

इसी प्रकार यदि गन्धक द्विऑक्साइड और क्रोमिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से –४° पर क्रोमिक सलफेट बनाया जाय, तो यह ऐसा विचित्र होता है। जो बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप ही नहीं देता, अर्थात् इसमें सलफेट आयन हैं ही नहीं।

अन्य विधियों से बने क्रोमिक सलफेट, $Cr_2(SO_4)_3$, एक तिहाई या कभी कभी दो-तिहाई सलफेट बेरियम सलफेट के रूप में अवक्षिप्त करते हैं।

इस प्रकार स्पष्ट है कि जहाँ तक आयनों का सम्बन्ध है क्रोमिक लवण अपनी विचित्रता व्यक्त करते हैं। ये कई प्रकार के संकीर्ण यौगिक भी बनाते हैं।

क्रोमिक क्लोराइड, $CrCl_3$—क्रोमियम सेस्क्विऑक्साइड, और कोयले के मिश्रण को रक्त-तप्त करके इस पर यदि क्लोरीन गैस प्रवाहित करें तो पीत-हरे रंग का क्रोमिक क्लोराइड बनता है—

$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO$$

यह लवण शुद्ध रूप में तो पानी में लगभग अविलेय है, पर यदि इसमें थोड़ा सा भी क्रोमस क्लोराइड मिला हो तो यह शीघ्र घुल जाता है। इस क्रोमिक क्लोराइड के रवे १०६५° पर वाष्पीभूत होते हैं।

(२) क्रमियम सेस्क्विऑक्साइड और गन्धक क्लोराइड के योग से बैंजनी रंग का क्रोमिक क्लोराइड मिलता है—

$$2Cr_2O_3 + 6S_2Cl_2 = 4CrCl_3 + 3SO_2 + 9S$$

क्लोरीन और क्रमियम धातु की प्रतिक्रिया से भी यह बनता है।

(३) क्रोमियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर विलेय क्रोमिक क्लोराइड बनता है—

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$

पोटैसियम द्विक्रोमेट के संतृप्त विलयन को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ अवचित करके भी विलेय क्रोमिक क्लोराइड बनता है—

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2$$

विलयन को यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस से संतृप्त कर दिया जाय तो क्रोमिक क्लोराइड लवण ठोस रूप में पृथक् हो जायगा।

(४) हरे क्रोमिक क्लोराइड के ५०% विलयन को ८०° तक गरम करें और फिर ०° तक ठंढा करके हाइड्रोजन क्लोराइड से संतृप्त करें तो शुद्ध बैंजनी रंग का क्लोराइड पृथक् होगा। इसे छान लें और छाने हुये विलयन में हाइड्रोजन क्लोराइड से संतृप्त ईथर मिलावें, तो एक दूसरा हरा क्लोराइड मिलता है।

इन सब से यह स्पष्ट है कि विलयन में दोनों तरह के क्रोमिक क्लोराइड साम्य में स्थित रहते हैं। हलके विलयनों में संभवतः बैंजनी रंग का आधिक्य होता है, और सान्द्र विलयनों में हरे रंग के क्लोराइड का आधिक्य होता है।

बैंजनी रंग का क्लोराइड विलयन में से रजत नाइट्रेट द्वारा पूरे क्लोराइड का अवक्षेप देता है, पर हरे रंग के क्लोराइड का एक-तिहाई भाग ही रजत नाइट्रेट से अवक्षिप्त होता है। कुछ हरे रंग के क्लोराइड दो-तिहाई क्लोराइड को रजत नाइट्रेट से अवक्षिप्त कर देते हैं। इस प्रकार तीन प्रकार के सजल क्रोमिक क्लोराइड, $CrCl_3 . 6H_2O$, माने जा सकते हैं—

(१) बैंजनी $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_6]^{+++} + 3Cl^-$

(२) हरा-प्रथम $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$

(३) हरा-द्वितीय $[Cr(H^2O)_5Cl]Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5Cl]^{++} + Cl_2]^- + H_2O$

इन सूत्रों की पुष्टि इस बात से भी होती है कि बैंजनी क्रोमिक क्लोराइड के विलयन को विद्युत् चालकता सबसे अधिक है, द्वितीय हरे क्लोराइड की उससे कम, और प्रथम हरे क्लोराइड की सबसे कम। पानी के हिमांक का अवनमन बैंजनी क्लोराइड द्वारा प्रथम हरे क्लोराइड की अपेक्षा लगभग दुगुना होता है। इससे भी स्पष्ट है कि बैंजनी द्वारा प्राप्त आयनों की संख्या दूसरे की अपेक्षा दुगुनी है।

यदि प्रथम-हरे क्लोराइड को डेसिकेटर में सुखाया जाय तो इसका २ अणु पानी सूख जाता है, पर बैंजनी रंग के क्लोराइड का पानी नहीं सूखता। इससे भी स्पष्ट है कि बैंजनी क्लोराइड में पानी के सब अणु संकीर्ण आयन का भाग बन गये हैं।

क्रोमिक फ्लोराइड, $CrF_3 . 9H_2O$—क्रोमिक क्लोराइड के ऊपर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड गैस प्रवाहित करने पर क्रोमिक फ्लोराइड, CrF_3, बनता है—

$$CrCl_3 + 3HF = CrF_3 + 3HCl$$

इसके सुई की आकृति के मणिभ होते हैं। क्रोमिक सलफेट के विलयन में अमोनियम फ्लोराइड डालने पर सजल क्रोमिक फ्लोराइड का अवक्षेप आता है—

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_4F = 2CrF_3 \downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

क्रोमिक फ्लोराइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में बैंजनी विलयन देता है।

क्रोमिक ब्रोमाइड, $CrBr_3$, और दो प्रकार के $CrBr_3 . 6H_2O$—ये क्रोमिक क्लोराइड के समान ही बनाये जाते हैं।

क्रोमिक आयोडाइड, $CrI_3 . 9H_2O$, अस्थायी पदार्थ है।

क्रोमिक सलफेट, $Cr_2(SO_4)_3$—निर्जल लवण के मणिभों का रंग नील-लाल होता है। सजल लवण क्रोमिक क्लोराइड के समान बैंजनी और हरे प्रकार का होता है। हरा सलफेट पूरी तरह आयनीकृत नहीं होता। यह कहा जा चुका है कि –८° पर क्रोमिक ऐसिड को गन्धक द्विऑक्साइड से संतृप्त करने पर जो क्रोमिक सलफेट बनता है, वह बेरियम क्लोराइड के साथ बिलकुल भी बेरियम सलफेट अवक्षेप नहीं देता। दूसरे हरे क्रोमिक सलफेट में से दो तिहाई सलफेट अवक्षिप्त किया जा सकता है।

इन हाइड्रेटों की रचना अतः निम्न प्रकार की मानी जा सकती है—

$$\left[Cr_2 \begin{matrix} (SO_4)_3 \\ (H_2O)_6 \end{matrix} \right]$$

यह बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप नहीं देता

(१)

$$\left[Cr_2 \begin{matrix} (SO_4)_2 \\ (H_2O)_8 \end{matrix} \right] [SO_4]$$

बेरियम क्लोराइड से एक-तिहाई सलफेट अवक्षिप्त होता है।

(२)

$$\left[Cr_2 \begin{matrix} (SO_4) \\ (H_2O)_{10} \end{matrix} \right] (SO_4)_2$$

दो-तिहाई सलफेट बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप देता है।

(३)

$$\left[Cr_2 (H_2O)_{12} \right] (SO_4)_3$$

पूरा सलफेट बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप देता है।

(४)

क्रोमिक सलफेट के मणिभों में १८ अणु पानी के नीचे होते हैं—$Cr_2(SO_4)_3 . 18H_2O$। इन बैंजनी मणिभों को यदि ६०° पर गरम किया जाय तो १२ अणु पानी तो निकल जाता है, और $Cr_2(SO_4)_3 . 6H_2O$ के हरे मणिभ रह जाते हैं। इसके विलयन में बेरियम क्लोराइड या कास्टिक सोडा डालने पर कोई अवक्षेप नहीं आता। इसकी रचना (१) है जैसा ऊपर चित्रित किया गया है।

जैसा कहा जा चुका है, गन्धक द्विऑक्साइड और क्रोमिक ऐसिड के योग से –४° पर कौलसन (Colson) ने जो क्रोमिक सलफेट बनाया वह भी तुरत का बना होने पर बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप नहीं देता है।

यह भी रचना में (१) है। इसका हरा विलयन कुछ समय रख छोड़ने पर सूत्र (२), (३) और अन्त में बैंजनी रंग का सूत्र (४) हो जाता है। क्रमशः अब एक-तिहाई, दो-तिहाई और पूरा सलफेट बेरियम क्लोराइड से अवक्षेप देने लगता है।

क्रोमियम नाइट्रेट, $Cr(NO_3)_3 . 9H_2O$—क्रोमिक हाइड्रौक्साइड को नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है।

क्रोमिक फॉसफेट, $CrPO_4$—यह क्रोमिक लवण में सोडियम हाइड्रोजन फॉसफेट का विलयन मिलाने पर बनता है। यह अमणिभ बैंजनी रंग का अवक्षेप है जो विलयन के संसर्ग में कुछ दिनों में बैंजनी मणिभ षट् हाइड्रेट, $CrPO_4.6H_2O$ देता है। पानी के साथ आधे घंटे उबाले जाने पर यह हरा चतुःहाइड्रेट, $CrPO_4.4H_2O$, देता है। यह भी मणिभीय है। गरम किये जाने पर ये सब हाइड्रेट काला चूर्ण $CrPO_4$ का देते हैं।

क्रोमिक सलफाइड, Cr_2S_3—रक्ततप्त क्रोमियम सेस्क्विऑक्साइड पर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$Cr_2O_3 + 3H_2S = Cr_2S_3 + 3H_2O$$

गन्धक और क्रोमियम धातु को साथ साथ गरम करने पर भी बनता है। क्रोमिक लवणों के अमोनियित विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड गैस प्रवाहित करने पर (अथवा अमोनियम सलफाइड डालने पर) क्रोमियम सलफाइड नहीं बनता, क्योंकि यह पूर्णतः उदविच्छेदित हो जाता है, और क्रोमिक हाइड्रौक्साइड ही मिलता है—

$$2CrCl_3 + 6H_2O + 3(NH_4)_2S = 2Cr(OH)_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S$$

क्रोमिक सायनाइड, $Cr(CN)_3$—यह हरा-नीला चूर्ण है। फेरिसायनाइड के समान यह भी कई संकीर्ण क्रोमिसायनाइड, जैसे $K_3Cr(CN)_6$, देता है।

क्रोम फिटकरी, $K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 24H_2O$—पोटैसियम द्विक्रोमेट (४० ग्राम/१२० ग्राम पानी में) और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड (१० ग्राम) के विलयन को गन्धक द्विऑक्साइड से संतृप्त अथवा ऑक्ज़ेलिक ऐसिड से अपचित किया जाय तो पोटैसियम सलफेट और क्रोमिक सलफेट दोनों तुल्य मात्रा में बनते हैं। विलयन का मणिभीकरण करने पर क्रोम फिटकरी के मणिभ मिलते हैं—

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

क्रोम फिटकरी के मणिभ अष्ट-फलकीय और बैंजनी रंग के होते हैं। १०० ग्राम पानी में २५° पर ये २४'४ ग्राम विलेय हैं। इनका विलयन बैंजनी रंग का होता है। पर यह विलयन ६०° तक गरम किये जाने पर हरा पड़ जाता है। हरे विलयन में से फिटकरी के मणिभ प्राप्त करना कठिन है।

क्रोम फिटकरी का उपयोग रंग के व्यवसाय में और चमड़ों के कारखानों में होता है।

सोडियम क्रोम फिटकरी, $Na_2 SO_4 . Cr_2 (SO_4)_3 . 24H_2 O$ और अमोनियम क्रोम फिटकरी, $(NH_4)_2 SO_4 . Cr_2 (SO_4)_3 . 24H_2 O$ भी ज्ञात हैं।

मॉलिबडीनम, Mo

[Molybdenum]

लेटिन और ग्रीक साहित्य में मॉलिबडीनम शब्द से अभिप्राय किसी भी उस काले खनिज से है जिससे काग़ज़ पर लिखा जा सके। गेलीना, स्टिब-नाइट, पायरोलुसाइट, ग्रेफाइट आदि सभी पदार्थ इस दृष्टि से मॉलिबडीनम कहे जाते थे। बहुत दिनों तक लोग ग्रेफाइट और मॉलिबडीनम सलफाइड में अन्तर न समझ पाये क्योंकि दोनों के भौतिक गुण बहुत समान हैं। सन् १७७८-७६ में शाले (Scheele) ने यह दिखाया कि यदि मॉलिबडीनाइट (molybdenite) को सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय तो सलफ्यूरिक ऐसिड और एक सफेद पार्थिव पदार्थ बनता है। इस सफेद पदार्थ में भी आम्ल-गुण हैं। इस पार्थिव पदार्थ का नाम उसने "ऐसिडम मॉलिबडेनाइ" रक्खा, और मॉलिबडेनाइट खनिज को उसने मॉलिबडीनम सलफाइड समझा। सन् १७८२ में हेल्म (Hjelm) ने मॉलिबडीनम धातु तैयार की। सन् १७६७ में क्लेपराथ (Klaproth) ने मॉलिबडिक और टंगसटिक ऐसिडों का अन्तर बताया। बाद को बर्ज़ीलियस ने मॉलिबडीनम के अनेक यौगिकों की विवेचना की।

अयस्क और खनिज—इसका मुख्य खनिज मॉलिबडेनाइट (Molybdenite), MoS_2, है जिसमें ६० प्रतिशत मॉलिबडीनम है। वुल्फेनाइट (Wulfenite), $PbMoO_4$; मॉलिबडिक ओकर (Molybdic ochre) या मॉलबडाइट (Molybdite), $Fe_2 O_3, 3MoO_3 . 8H_2 O$, और पेटेराइट, $CoMoO_4$, इसके अन्य अयस्क हैं।

मॉलिबडेनाइट से धातु-प्राप्ति—(१) अयस्क, MoS_2, का जारण किया जाता है जिससे गन्धक द्विऑक्साइड बन कर उड़ जाता है। ऑक्साइड, MoO_3, बच रहता है जिसे हलके अमोनिया विलयन के साथ खलभलाते हैं। ऑक्साइड इसमें घुल कर अमोनियम मॉलिबडेट बन जाता है—

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

$$MoO_3 + NH_4OH = 2(NH_4)_2 MoO_4 + H_2O$$

अमोनियम मॉलिबडेट को विलयन में से मणिभीकृत कर लेते हैं। शुद्ध मणिभों को तपाने पर फिर शुद्ध मॉलिबडीनम त्रिऑक्साइड मिल जाता है। इसे ऐल्यूमीनियम चूर्ण के साथ (गोल्डश्मिट की तापन विधि से) गरम करने पर मॉलिबडीनम धातु उसी प्रकार बनती है जैसे क्रोमियम—

$$MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3$$

इस प्रकार प्राप्त धातु ९८-९९ प्रतिशत शुद्ध होती है।

(२) मॉलिबडेनाइट और मॉलिबडेनम द्विऑक्साइड को बिजली की भट्ठी में साथ साथ गरम करके भी धातु तैयार की जा सकती है—

$$MoS_2 + 2MoO_2 = 3Mo + 2SO_2$$

धातु के गुण—मॉलिबडीनम धातु बहुधा धूसर रंग के चूर्ण रूप में ही पायी जाती है, पर इसकी ठोस ईंटें भी बनायी जा सकती हैं। शुद्ध मॉलिबडीनम संभवतः चाँदी के समान श्वेत होता है, और यह घनवर्धनीय भी है, पर अपद्रव्यों (impurities) की उपस्थिति में यह बहुधा भंगुर ही मिलता है। मॉलिबडीनम के तार बहुत वर्षों तक नहीं खींचे जा सके, पर अब तो महीन तार बनाये जा सकते हैं। इसका द्रवणांक २६२०° बताया जाता है, जो ऑसमियम और टंग्सटन को छोड़ कर शेष सब धातुओं के द्रवणांक से ऊँचा है।

मॉलिबडीनम हवा द्वारा धीरे धीरे कुछ उपचित होता है। रक्त-तप्त करने पर यह त्रिऑक्साइड में परिणत हो जाता है और ६००° पर वेग-पूर्वक जलता है। मॉलिबडीनम फ्लोरीन से साधारण-तापक्रम पर ही संयुक्त हो जाता है। गरम होकर मध्यम लाल पड़ने पर क्लोरीन से संयुक्त होता है, चटक लाल होने पर ब्रोमीन से भी संयुक्त हो जाता है, पर ८००° तक भी आयोडीन का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता।

इस धातु पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, या हलके सलफ्यूरिक ऐसिड का

असर नहीं होता, पर सान्द्र गरम सलफ्यूरिक ऐसिड का असर पड़ता है, और नाइट्रिक ऐसिड में तो यह आसानी से घुलता है। क्षारों के साथ गलाने पर इसमें बहुत कम परिवर्त्तन होता है, पर उपचायक लवणों के साथ, जैसे पोटैसियम नाइट्रेट, क्लोरेट या सोडियम परौक्साइड, गलाने पर यह मॉलिबडेट देता है।

मॉलिबडीनम धातु गन्धक, नाइट्रोजन, फॉसफोरस, बोरन, कार्बन और सिलिकन के साथ सीधे ही संयुक्त हो जाती है।

यौगिक—मॉलिबडीनम की यौगिकों में संयोज्यता २,३,४,५ और ६ है। इनमें से पहली चार संयोज्यता वाले यौगिक उल्लेखनीय नहीं हैं, और अस्थायी हैं; ६ संयोज्यता के यौगिक, MoO_3 के, स्थायी और महत्वपूर्ण हैं।

संयोज्यता	ऑक्साइड	हाइड्रौक्साइड	प्रकृति	विशेष लवण	रंग
२	MoO	—	भास्मिक	Mo य$_2$; Mo य$_2$. H_2O	पीला-भूरा
३	Mo_2O_3	$Mo(OH)_3$	भास्मिक	Mo य$_3$	लाल-बैंजनी
४	MoO_2	$Mo(OH)_4$ या $MoO(OH)_2$	भास्मिक	Mo य$_4$; MoS_2	भूरा-धूसर
५	Mo_2O_5	$MoO(OH)_3$	भास्मिक	Mo य$_5$, $MoOCl_3$, Mo_2S_3; $Mo_2O_3(SO_4)_2$	हरे से काले तक
६	MoO_3	$MoO_3.2H_2O$	भास्मिक अम्ल	Mo य$_6$; MoO-य$_4$; MoO_2 य$_2$ $R_2MoO_4.H_2O$ मॉलिबडेट $R_2Mo_2O_7.H_2O$. द्विमॉलिबडेट य. R_2O. र. MoO_3. H_2O बहुमॉलिबडेट	श्वेत-पीला

ऑक्साइड—मॉलिबडीनम क्लोराइड, Mo_3Cl_6, के विलयन को कास्टिक सोडा के साथ गरम करने पर **मॉलिबडीनम एकौक्साइड**, MoO, बनता है। यह काला अमणिभ अवक्षेप है जो हवा में उपचित होकर नीला पड़ जाता है।

मॉलिबडीनम के उच्चतर ऑक्साइडों को सोडियम संरस या जस्ते के साथ अपचित करने पर **मॉलिबडीनम सेस्क्विऑक्साइड**, Mo_2O_3, बनता है। यह काला अमणिभ पदार्थ है और अम्लों में नहीं घुलता। मॉलिबडीनम त्रिक्लोराइड और क्षारीय विलयन के योग से **त्रिहाइड्रौक्साइड** (भूरे या काले रंग का), $Mo(OH)_3$, मिलता है।

सेस्क्विऑक्साइड के हलके उपचयन से अथवा मॉलिबडीनम धातु को हवा या भाप में गरम करने से **द्विऑक्साइड**, MoO_2, मिलता है जो बहुधा भूरे रंग का होता है। यह क्षार और अम्लों में अविलेय है।

मॉलिबडेनिल ऑक्ज़ेलेट, $MoO(C_2O_4). 3H_2O$, को नाइट्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर **पंचौक्साइड**, Mo_2O_5, मिलता है। यह स्थायी है, अमोनिया विलयन में नहीं घुलता, और अम्लों में भी कठिनता से घुलता है। यह गहरे बैंजनी रंग का होता है।

मॉलिबडीनम सलफाइड का हवा में जारण करने पर **त्रिऑक्साइड**, MoO_3, मिलता है। यह बहुत स्थायी, और सबसे अधिक महत्व का है। यह ठंढे पानी में कुछ विलेय है, और आम्ल विलयन देता है। नाइट्रिक ऐसिड से यह **मॉलिबडिक ऐसिड**, H_2MoO_4, देता है। त्रिऑक्साइड क्षारों में घुल कर **मॉलिबडेट** देता है।

अमोनियम मॉलिबडेट—मोलिबडीनम द्विऑक्साइड, MoO_2, को अमोनिया में घोल कर अमोनियम मॉलिबडेट बनाते हैं। यह पैरा-मॉलिबडेट है। इसका सूत्र $(NH_4)_6MO_{27}. 4H_2O$ है। अन्य रचना के मॉलिबडेट भी पाये जाते हैं। अमोनियम मॉलिबडेट का उपयोग प्रयोग रसायन में फॉसफेट या आर्सेनेट के परीक्षण में किया जाता है। ये लवण नाइट्रिक ऐसिड और अमोनियम मॉलिबडेट के साथ पीला अवक्षेप देते हैं जो **अमोनियम फॉसफो- (या आर्सेनो-) मॉलिबडेट**, $(NH_4)_3PO_4. 12MoO_3$, का है।

फॉसफो-मॉलिबडिक ऐसिड—$H_3PO_4. 12MoO_3$—यह अमोनियम

फॉसफोमॉलिबडेट और अम्लराज के योग से बनता है। यह पानी में विलेय है। ऐलकेलॉयडों के परीक्षण में, और अमोनियम, पोटैसियम, रुबीडियम, सीज़ियम, थैलियम, आदि के अवक्षेपण में काम आता है (सोडियम, और लीथियम अवक्षेप नहीं देते)।

मॉलिबडीनम क्लोराइड—मॉलिबडीनम द्विक्लोराइड, $MoCl_2$, तो नहीं पाया जाता पर मॉलिबडीनम धातु को कार्बोनिल क्लोराइड के प्रवाह में ६१०° पर गरम करने पर Mo_3Cl_6 बनता है जो एलकोहल के साथ स्थायी पीला चूर्ण, $Mo_3Cl_6.C_2H_5OH$ का देता है।

मॉलिबडीनम धातु को क्लोरीन के प्रवाह में हलके हलके गरम करने पर मॉलिबडीनम पंचक्लोराइड, $MoCl_5$, बनता है। यह काला जलग्राही मणिभीय पदार्थ है (द्रवणांक १९४°, क्वथनांक २६८°)। इस पंचक्लोराइड पर २५०° पर हाइड्रोजन प्रवाहित करने पर त्रिक्लोराइड, $MoCl_3$, बनता है जो स्थायी अमणिभ लाल-भूरा पदार्थ है। उबलते पानी द्वारा इसका उदविच्छेदन हो जाता है।

मॉलिबडीनम ऑक्साइड और कार्बन के मिश्रण पर क्लोरीन प्रवाहित करके चतुः क्लोराइड, $MoCl_4$, बनाया जाता है। यह स्थायी है। $2MoCl_4 \rightarrow MoCl_3 + MoCl_5$

क्लोराइड के समान ही ब्रोमाइड और आयोडाइड भी कुछ पाये जाते हैं।

मॉलिबडीनम सलफाइड—प्रकृति में जो मॉलिबडेनाइट पाया जाता है वह द्विसलफाइड, MoS_2, है। यह त्रिऑक्साइड को गन्धक के साथ गरम करके भी बन सकता है। इसे बिजली की भट्टी में गरम करने पर सेस्क्वि-सलफाइड, Mo_2S_3, मिलता है—

$$2MoS_2 = Mo_2S_3 + S$$

यदि अमोनियम मॉलिबडेट को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोला जाय और फिर जस्ते से अपचयन करके हाइड्रोजन सलफाइड से संतृप्त किया जाय तो पंचसलफाइड, Mo_2S_5, का अवक्षेप मिलेगा।

पोटैसियम या सोडियम मॉलिबडेट के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर गहरा लाल अवक्षेप त्रिसलफाइड, MoS_3, का आता है; यह पोटैसियम सलफाइड में विलेय है।

धातु का उपयोग—प्रतिवर्ष २५०,००० टन मॉलिबडीनम-इस्पात बनाया जाता है। इस धातु का द्रवणांक बहुत ऊँचा है अतः बिजली के बल्ब के तार बनाने में काम आता है, और बिजली की भट्टी के तार भी इसके बनते हैं। कठोर होने के कारण अनेक औज़ार इससे बनाये जाते हैं। स्टेलाइट मिश्रधातु में जिसके लेड बनते हैं, २० प्रतिशत मॉलिबडीनम, ६० प्रतिशत कोबल्ट, १० प्रतिशत क्रोमियम और शेष अन्य धातुयें होती हैं।

टंगसटन या वुल्फ्राम, W

[Tungsten or Wolfram]

टंगसटन शब्द का अर्थ भारी पत्थर है क्योंकि टंगसटन के खनिजों का घनत्व काफ़ी अधिक होता है। सन् १७८१ में शीले (Scheele) ने यह दिखाया कि "टंगसटाइन" नामक खनिज में (जिसे आजकल शीलाइट (Scheelite) कहते हैं) कैलसियम और एक नया अम्ल होता है। इस अम्ल का नाम उसने टंगसटिक ऐसिड दिया। उसने यह भी दिखाया कि "टेन-स्पैट" नामक खनिज में (जिसे आजकल वुल्फ्रेमाइट, Wolframite कहते हैं) लोहे और मैंगनीज़ का टंगसटेट है। सन् १७८३-८६ में स्पेन के दो रसायनज्ञ भाइयों, डि' एलहुजार (d' Elhujar) ने वुलफ्रेमाइट अयस्क का अध्ययन किया और उन्होंने सबसे पहले टंगसटन धातु तैयार की, उन्होंने टंगसटन के ऑक्साइड का कार्बन के साथ अपचयन किया था। इन भाइयों ने टंगसटन की अनेक मिश्रधातुयें भी तैयार कीं। मिश्रधातु के महत्त्व के कारण टंगसटन की व्यापारिक जगत् में बड़ी प्रतिष्ठा है।

अयस्क—इसके अयस्क बहुधा वंग धातु के साथ पाये जाते हैं। शीलाइट, कैलसियम टंगसटेट, $CaWO_4$, है जिसमें ८०.६ प्रतिशत WO_3 होता है। वुल्फ्रेमाइट, $(Fe. Mn) WO_3$, में लोहे और मैंगनीज़ का टंगसटेट है। चीन, बर्मा, जापान, बोलीविया, संयुक्त राज्य अमरीका में यह बहुत पाया जाता है। बर्मा की वंग (टिन) खानों में टंगसटन काफी पाया जाता है।

धातुकर्म—वुलफ्रेमाइट को सोडियम कार्बोनेट के साथ हवा की विद्यमानता में गलाते हैं (क्षेपक भट्टी में ८००° पर)—

$$2FeWO_4 + O + 2Na_2CO_3 = 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2$$

$$MnWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2 WO_4 + MnO + CO_2$$

गले भाग को अलग करके पानी के संसर्ग में लाते हैं। सोडियम टंग्सटेट पानी में घुल जाता है। इसके मणिभ बना लिये जाते हैं।

सोडियम टंग्सटेट के विलयन में यदि अम्ल डाला जाय तो टंग्सटिक ऐसिड का अवक्षेप आता है।

$$Na_2 WO_4 + 2HCl = 2NaCl + H_2 WO_4 \downarrow$$

टंग्सटिक ऐसिड को शुद्ध बनाने के लिये इसे कई बार अमोनिया में घोलते और फिर नाइट्रिक ऐसिड से अवक्षिप्त करते हैं। जब शुद्ध हो जाता है तो इसे १०००° पर सिलिका के बर्तन में तपाते हैं। इस प्रकार पीत हरे रंग का त्रिऑक्साइड, WO_3, मिल जाता है—

$$H_2 WO_4 = H_2 O + WO_3$$

टंग्सटन त्रिऑक्साइड को कार्बन के साथ १४००° पर गरम करने से टंग्सटन धातु मिलती है—

$$WO_3 + 3C = W + 3CO$$

ऑक्साइड का अपचयन हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करके भी कर सकते हैं—

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2 O$$

त्रिऑक्साइड को १२००–१४००° पर बोरिक ऐसिड में घोल कर यदि विद्युत् विच्छेदन करें, तब भी सुन्दर शुद्ध टंग्सटन धातु मिलती है जिसके तार महीन खींचे जा सकते हैं।

गुण—टंग्सटन के भौतिक गुण धातु की शुद्धता पर निर्भर हैं। यह धातु ३३७०° के निकट पिघलती है। धातु का चूर्ण कठोर मणिभीय होता है, पर पत्र रूप में यह मृदु और तन्य होती है। साधारण तापक्रम पर टंग्सटन पर पानी और हवा का प्रभाव नहीं पड़ता, पर ऊँचे तापक्रम पर यह शीघ्र उपचित हो जाता है। पिघले गन्धक और फॉसफोरस का इस पर प्रभाव नहीं पड़ता, पर इन दोनों की वाष्पों के साथ शीघ्र प्रतिक्रिया होती है। क्षारों का तो टंग्सटन पर प्रभाव नहीं पड़ता, पर नाइट्रेट, क्लोरेट, परौक्साइड आदि उपचायकों के साथ और पोटैसियम ऐसिड सलफेट के साथ टंग्सटेट बनता है। गरम सान्द्र सलफ्यूरिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिडों का ही इस पर असर होता है। नाइट्रिक और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड अलग अलग तो प्रभाव नहीं डालते पर दोनों का मिश्रण टंग्सटन का अच्छा विलायक है।

यौगिक—टंग्सटन भी मॉलिबडीनम के समान कई संयोज्यतायें—२,३, ४,५,६ व्यक्त करता है। इनमें से ६ संयोज्यता वाला ऑक्साइड WO_3 अधिक उल्लेखनीय है क्योंकि यह क्षार ऑक्साइड के एक अणु से १,२, ३,४,५,६ और ८ अणु तक संयुक्त होकर संकीर्ण बहु-टंग्सटेट बनाता है। टंग्सटन के यौगिकों का उल्लेख नीचे की सारणी में किया जाता है—

संयोज्यता	ऑक्साइड	प्रकृति	लवण	रंग	विशेष
२	—	भास्मिक	WCl_2	धूसर	हवा में उपचित होता है।
३	—	भास्मिक	$K_3W_2Cl_9$ $(3KCl.2WCl_3)$	पीले से हरा तक	केवल द्विगुण लवण
४	WO_2	भास्मिक	WCl_4, WS_2, $W(CN)_4 . 4KCN$	धूसर	जलग्राही; कम उदविच्छेदित होते हैं।
५	$W(OH)_5$	भास्मिक	WCl_5, $WOCl_3$, $W(CN)_5 . 3KCN$	हरा-काला	बहुत जलग्राही; उदविच्छेदित होते हैं।
६	WO_3	भास्मिक	WCl_6, $WOCl_4$, WS_3	लाल	हवा में स्थायी, उबलते पानी से विभक्त
		आम्ल	H_2WO_4 सामान्य	पीला	क्षार लवण विलेय
			$H_2W_4O_{13}$ मेटा	पीला	,, ,,
			$H_{10}W_{12}O_{41}$ पैरा	—	,, ,,
			य. H_2O. र WO_3 बहुटंग्सटेट		

ऑक्साइड—टंग्सटन के मुख्य ऑक्साइड WO_2 और WO_3 हैं। इनमें से त्रिऑक्साइड प्रकृति में पाया जाता है। यह टंग्सटिक ऐसिड, धातु टंग्सटन, या WO_2 या सलफाइड को हवा में गरम करके बनाया जा सकता है। यह अमणिभ चूर्ण है। पानी में अविलेय है। पर इसका हाइड्रेट विलेय है।

हाइड्रोजन के प्रवाह में त्रिऑक्साइड को रक्ततप्त करने पर द्विऑक्साइड, WO_2, मिलता है। यह लाल या भूरे रंग का है। इसका चूर्ण आग में जलता है। यह मणिभ और अमणिभ दो प्रकार का होता है। मणिभ रूपांतर हवा में स्थायी और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में अविलेय है। अमणिभ रूपांतर अस्थायी और ऐसिड में विलेय है। यह ऑक्साइड अपचायक है।

टंग्सटिक ऐसिड, H_2WO_4—जब सोडियम टंग्सटेट के विलयन में गरम हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डाला जाता है तो पीला अवक्षेप टंग्सटिक ऐसिड का आता है।

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 \downarrow + 2NaCl$$

ठंढे विलयन में अवक्षेप हलका और सफेद आता है। यह हाइड्रेट $H_2WO_4 . H_2O$ का है।

टंग्सटिक ऐसिड के लवण **टंग्सटेट** कहलाते हैं। १ अणु सोडियम कार्बोनेट को १ अणु टंग्सटन त्रिऑक्साइड के साथ गलाने पर **सोडियम टंग्सटेट**, $Na_2WO_4 2H_2 . O$, बनता है—

$$Na_2CO_3 + WO_3 = Na_2WO_4 + CO_2$$

यह मणिभीय सफेद विलेय पदार्थ है।

टंग्सटिक ऐसिड को अमोनिया में घोलने पर अमोनियम टंग्सटेट, $(NH_4)_2WO_4$, और अमोनियम पैराटंग्सटेट, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$, बनते हैं।

कैलसियम लवण और सोडियम टंग्सटेट के योग से कैलसियम टंग्सटेट का अमणिभ अवक्षेप आता है। इसे सोडियम क्लोराइड के साथ गलाने पर मणिभ रूपान्तर (शीलाइट के समान) मिलता है। यह कैलसियम क्लोराइड और सोडियम टंग्सटेट को साथ साथ गलाने पर भी बनता है—

$$CaCl_2 + Na_2WO_4 = 2NaCl + CaWO_4$$

कैलसियम टंग्सटेट का उपयोग एक्स रश्मि के प्रदर्शन वाले फ्लोरेसेण्ट परदों में होता है। बेरियम टंग्सटेट, $BaWO_4$, कपड़ों की छपाई में काम आता है।

मेटाटंग्सटेट—साधारण टंग्सटेटों को टंग्सटिक ऐसिड के साथ उबालने पर मेटाटंग्सटेट बनते हैं—

$$Na_2WO_4 + 3H_2WO_4 = Na_2W_4O_{13} + 3H_2O$$

सोडियम मेटाटंग्सटेट, $Na_2W_4O_{13} . 10H_2O$, पानी में विलेय है। इसके गरम विलयन में बेरियम क्लोराइड का विलयन छोड़ने पर बेरियम टंग्सटेट बनता है जो विलयन के ठंढे पड़ने पर पृथक् होता है—

$$BaCl_2 + Na_2W_4O_{13} = BaW_4O_{13} + 2NaCl$$

बेरियम मेटाटंग्सटेट, और अन्य धातुओं के सलफेटों की विनिमय प्रतिक्रिया से अन्य मेटाटंग्सटेट बहुधा बनाये जाते हैं।

$$BaW_4O_{13} + MgSO_4 = BaSO_4 \downarrow + MgW_4O_{13}$$

ये मेटाटंग्सटेट पानी में बहुधा विलेय हैं। बेरियम मेटाटंग्सटेट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से मेटा टंग्सटिक ऐसिड, $H_2W_4O_{13}$. $7H_2O$ मिलता है। इसके पीले छोटे छोटे मणिभ होते हैं जो पानी में विलेय हैं।

$$BaW_4O_{13} + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2W_4O_{13}$$

इस प्रकार बने मेटाटंग्सटिक ऐसिड के विलयन में संभवतः पैराटंग्सटिक ऐसिड भी होता है।

कास्टिक सोडा या सोडियम कार्बोनेट के विलयन को टंग्सटन त्रिऑक्साइड द्वारा संतृत करने पर सोडियम पैराटंग्सटेट, $Na_{10}W_{12}O_{41}$, बनता है—

$$5Na_2CO_3 + 12WO_3 = Na_{10}W_{12}O_{41} + 5CO_2$$

अमोनिया और टंग्सटन त्रिऑक्साइड के योग से अमोनियम पैराटंग्सटेट, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}, 11H_2O$. बनता है जो मणिभीय विलेय पदार्थ है।

टंग्सटन फ्लोराइड, WF_6—प्लैटिनम के भभके में टंग्सटन क्लोराइड WCl_4, और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड या आर्सेनिक फ्लोराइड, AsF_3, के योग से वह बनता है। यह द्रव है। इसका रंग हलका पीला है। क्वथनांक १९.५° और हिमांक २.५° है।

टंग्सटन क्लोराइड, WCl_6—शुद्ध शुष्क क्लोरीन में टंग्सटन धातु को गलाने पर टंग्सटन षट्क्लोराइड बनता है। यदि क्लोरीन में आर्द्रता हो या ऑक्सीजन हो तो लाल ऑक्सिक्लोराइड, $WOCl_4$, बनता है। षट्क्लोराइड के मणिभ गहरे बैंजनी रंग के होते हैं। ये हवा और पानी में स्थायी हैं।

हाइड्रोजन के प्रवाह में षट्क्लोराइड को गरम करने पर धूसर रंग का द्विक्लोराइड, WCl_2, भी बनता है। यदि अपचयन धीमे धीमे किया जाय तो पंचक्लोराइड, WCl_5, और चतुःक्लोराइड, WCl_4, भी बनते हैं। चतुःक्लोराइड भूरे रंग का मणिभ जलग्राही चूर्ण है। पंचक्लोराइड के मणिभ काले या गहरे हरे रंग के होते हैं। ये वाष्पशील और अधिक जलग्राही हैं।

टंग्सटन के कई ब्रोमाइड, WBr_2, WBr_3, और WBr_5, ऑक्सिब्रोमाइड, $WOBr_4$ और WO_2Br_2, और आयोडाइड, WI_2, और WI_4, बनते हैं।

सलफाइड—गरम टंग्सटन गन्धक से संयुक्त होकर द्विसलफाइड, WS_2, देता है। तप्त धातु पर या षटक्लोराइड, WCl_6, पर हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह से भी यह बनता है। यह गहरे धूसर रंग का मृदु चूर्ण है। पानी में अविलेय है।

द्विसलफाइड को गन्धक वाष्प में गरम करने पर **त्रिसलफाइड**, WS_3, बनता है जो चोकलेटी रंग का भूरा पदार्थ है। यह क्षारों में विलेय है। सोडियम टंग्सटेट के विलयन को हाइड्रोजन सलफाइड से संतृप्त करने के बाद अम्ल से प्रभावित करने पर भी टंग्सटन त्रिसलफाइड बनता है।

नाइट्राइड और फॉसफाइड—टंग्सटन धातु को अमोनिया के प्रवाह में गरम करने पर टंग्सटन नाइट्राइड, WN_2 या W_2N_3, बनता है। गरम टंग्सटन चूर्ण पर फॉसफोरस की वाष्पें प्रवाहित करने पर हरे रंग का फॉसफाइड बनता है।

टंग्सटन का उपयोग—टंग्सटन के बने तन्तुओं का उपयोग बिजली की लैम्पों में होता है। टंग्सटन पत्रों का उपयोग बेतार के तार के एम्प्लीफायर (प्रवर्धक) बनाने में होता है।

बल्बों में वेल्सबाक (Welsbach) ने १८९८ ऑसमियम तारों का उपयोग किया पर ये तार बड़े महँगे पड़ते थे। १९०३ में सीमन्स-हाल्स्क (Siemens Halske) ने टैंटलम के तन्तुओं का उपयोग किया। पर बाद को बल्बों में मकड़ी के जाले के समान बुने हुये टंग्सटन तारों का उपयोग होने लगा।

टंग्सटन का उपयोग अनेक मिश्रधातुओं में भी होता है। इनमें से फेरोटंग्सटन और टंग्सटन-इस्पात बहुत महत्व के हैं।

यूरेनियम, U

[Uranium].

पिचब्लैंड नामक खनिज बहुत दिनों से परिचित रहा है, पर इसके संगठन के संबंध में रसायनज्ञों में मतभेद रहा। सन् १७८९ में क्लैपरॉथ (Klaproth) ने यह बताया कि यह खनिज एक "अर्ध-धात्विक पदार्थ" है, जो लोहे, जस्ते और टंग्सटन से भिन्न है। उसने पिचब्लैंड खनिज को नाइट्रिक ऐसिड में घोला। फिर विलयन में कास्टिक पोटाश आधिक्य में डाला। इस प्रकार एक पीला अवक्षेप आया जो पोटाश के आधिक्य में

विलेय है। इस पीले अवक्षेप के अपचयन करने पर जो पदार्थ मिला उसको क्लैपरॉथ ने एक तत्त्व समझा। इसका नाम उसने यूरेनियम दिया। यह नाम सन् १७८१ में हर्शेल द्वारा आविष्कृत यूरेनस ग्रह के नाम पर दिया गया था।

यूरेनियम के यौगिक रेडियम-धर्मा (radioactive) होते हैं, इस बात की खोज सन् १८९६ में हेनरी बेकरेल (Becquerel) ने की। बाद को रेडियम-धर्मता अन्य तत्त्वों में भी पायी गयी। यूरेनियम के समस्थानिकों का महत्त्व आजकल के युग में अधिक है जब से "परमाणुबम" का आविष्कार हुआ है।

क्लैपरॉथ ने जिस पदार्थ को यूरेनियम तत्त्व समझा था वह वास्तव में यूरेनियम का निम्न ऑक्साइड था। शुद्ध तत्त्व तो पेलिगोट (Peligot) ने १८४१ में प्राप्त किया।

अयस्क—यूरेनियम अनेक दुष्प्राप्य अयस्कों में पाया जाता है। इसके मुख्य अयस्क पिचब्लैंड, U_3O_8, और **कार्नोटाइट** (Carnotite) हैं। कार्नोटाइट का उल्लेख रेडियम के साथ किया जा चुका है। पिचब्लैंड को यूरेनिल यूरेनेट, $UO_2 \cdot 2UO_3$, समझा जा सकता है। अयस्क में रेडियम, चाँदी, सीसा, ताँबा, लोहा आदि अपद्रव्य होते हैं—

इस प्रकार प्राप्त शुद्ध "सोडियम यूरेनेट" $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ बाज़ार में बिकता है।

* इसके विलयन में अमोनियम कार्बोनेट और अमोनियम हाइड्रौक्साइड

मिलाने पर अमोनियम यूरेनेट बनता है। अमोनियम यूरेनेट के मणिभों को तपाने पर यूरेनियम ऑक्साइड, U_3O_8, मिलता है।

धातु प्राप्ति—(१) बिजली की भट्टी में यूरेनियम ऑक्साइड, U_3O_8, को कोयले के साथ अपचित करने पर यूरेनियम धातु मिलती है—

$$U_3O_8 + 8C = 3U + 8CO$$

इस धातु में थोड़ा सा कार्बन मिल जाता है। इसे अलग करने के लिये प्राप्त धातु को थोड़े से U_3O_8 के साथ टाइटेनियम की विद्यमानता में गरम करते हैं। टाइटेनियम की विद्यमानता में यूरेनियम नाइट्रोजन के साथ संयुक्त होने से बचा रहता है।

(२) यूरेनियम के ऑक्साइड, UO_2 या UO_3 को ऐल्यूमीनियम के साथ तपाने पर भी धातु बनती है (गोल्डश्मिट की तापन विधि) —

$$UO_3 + 2Al = U + Al_2O_3$$

(३) सोडियम यूरेनियम क्लोराइड के विद्युत्विच्छेदन से (हाइड्रोजन के वातावरण में) भी यूरेनियम धातु मिलती है।

धातु के गुण—यूरेनियम धातुओं के गुणों में बड़ा मतभेद मिलता है क्योंकि ये गुण अपद्रव्यों पर बहुत निर्भर हैं। ड्रिग्स (Driggs) और लिल्लिनडाल (Lilliendahl) का अतिशुद्ध यूरेनियम श्वेत (ताजे कटे पृष्ठ पर) और इस्पात के समान रूप का है। हवा में खुले रख छोड़ने पर यह भूरा पड़ जाता है। इसका द्रवणांक १६९०° है। गली हुई धातु का घनत्व १८.६ है। ०° पर आपेक्षिक ताप ०.०२७६ है। यह धातु थोड़ी सी अनुचुम्बकीय है।

धातु का महीन चूर्ण स्वतः हवा में जल उठता है। क्लोरीन में १५०° पर और फ्लोरीन में साधारण तापक्रम पर ही जल उठता है। १०००° पर नाइट्रोजन में भी जलता है। ठंढे पानी को धीरे धीरे और उबलते पानी को यह शीघ्र विभक्त करता है। रक्ततप्त होने पर यह अमोनिया को विभक्त कर देता है—हाइड्रोजन मुक्त हो जाता है। हलके हाइड्रोक्लोरिक और हलके सलफ्यूरिक ऐसिडों के साथ हाइड्रोजन गैस देता है—

$$U + 4HCl = UCl_4 + 2H_2$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर गन्धक द्विऑक्साइड निकलता है। यूरेनियम चूर्ण नाइट्रिक ऐसिड के योग से नाइट्रोजन के ऑक्साइड देता है।

यूरेनियम के ८ समस्थानिक पाये गये हैं—२३८,२३६,२४०,२३४,२३७, २३५,२३३ और २३६ । यूरेनियम लवणों के विलयनों में विशेष हरी आभा होती है। इसके रेडियोऐक्टिव गुण तो प्रसिद्ध हैं ही।

यौगिक—मॉलिबडीनम या टंग्सटन के समान यूरेनियम की भी यौगिकों में कई संयोज्यतायें—२,३,४,५,६ और ८—हैं। उन दोनों धातुओं की अपेक्षा यूरेनियम में भास्मिकता अधिक है—इसका त्रिऑक्साइड थोड़े से ही यूरेनेट बनता है। यूरेनस लवणों की संयोज्यता ४ है। ६ संयोज्यता का सीधा यौगिक के UF है, पर यूरेनेट और यूरेनिल लवणों में यह संयोज्यता अधिक व्यक्त होती है। यूरेनिल मूल, UO_2^{++}, द्विसंयोज्य है।

नीचे के सारणी में यूरेनियम लवणों का सारांश दिया गया है—

संयोज्यता	ऑक्साइड	प्रकृति	लवण	रंग	विशेष
२	UO	भास्मिक	UF_2, US	—	एक-सलफाइड
३	U_2O_3	,,	UCl_3, U_2S_3, $UH(SO_4)_2$	लाल से भूरे तक	त्रिक्लोराइड
४	UO_2	,,	UCl_4, US_2, $U(SO_4)_2$	नीले से हरे तक	यूरेनस लवण
५	U_2O_5	,,	UCl_5, UBr_5	लाल से भूरे तक	पंचक्लोराइड
६	UO_3	थोड़ा सा भास्मिक	UF_6	हलका पीला	षट् फ्लोराइड
		भास्मिक	$UO_2(NO_3)_2$, UO_2SO_4	पीली से हरी आभा तक	यूरेनिल लवण
		आम्ल	Na_2UO_4	लाल से हरा	यूरेनेट
			$Na_2U_2O_7$	पीला	द्विरेनेट
			$Na_2U_3O_{10}$	सुनहरा	त्रियूरेनेट
			$Na_2U_5O_{16}$	नारंगी	पंचयूरेनेट
८	$UO_4(?)$	अम्ल	$(Na_2O_2)_2$-$UO_4.8H_2O$	पीला	परयूरेनेट

ऑक्साइड—यूरेनियम का हरा ऑक्साइड, U_3O_8, है जो पिचब्लैंड में होता है। यह अमोनियम यूरेनेट या किसी भी यूरेनियम ऑक्साइड को

हवा में ७००° तक गरम करने पर मिलता है। यह तप्त ऑक्साइड ऐसिड में कठिनता से घुलता है।

ऊपर वाले हरे ऑक्साइड, U_3O_8, को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर द्विऑक्साइड, UO_2, बनता है। यह भूरे या ताम्र वर्ण का है। हवा में जल कर यह U_3O_8 बन जाता है।

यूरेनिल अमोनियम कार्बोनेट या अमोनियम यूरेनेट को २५०–३००° तक गरम करने पर यूरेनियम त्रिऑक्साइड, UO_3, बनता है। यूरेनिल नाइट्रेट के गरम करने पर भी यह बनता है। इसका रंग नारंगी से लाल तक होता है। पानी के योग से यह शीघ्र यूरेनिक ऐसिड, H_2UO_4, देता है जिसके लवण यूरेनेट, Na_2UO_4, कहलाते हैं। यूरेनिल लवणों के विलयनों में क्षारों के विलयन मिलाने पर क्षार तत्त्वों के यूरेनेटों का अवक्षेप आता है—

$$UO_2(NO_3)_2 + 4NaOH = Na_2UO_4 + 2NaNO_3 + 2H_2O$$

यूरेनिल नाइट्रेट के विलयन में हाइड्रोजन परौक्साइड का हलका विलयन छोड़ने पर परयूरेनिक ऐसिड, $UO_4 . 2H_2O$, बनता है।

यूरेनस लवणों के विलयन में कास्टिक सोडा छोड़ने पर यूरेनस हाइड्रौक्साइड, $U(OH)_4$, का हलका लाल-भूरा अवक्षेप आता है—

$$UCl_4 + 4NaOH = U(OH)_4 + 4NaCl$$

यूरेनिल नाइट्रेट को यदि निरपेक्ष एलकोहल में घोल कर धीरे धीरे सुखाया जाय तो यूरेनिक हाइड्रौक्साइड, (द्विहाइड्रेट), $UO_2(OH)_2.H_2O$, बनता है।

फ्लोराइड—फ्लोरीन के योग से यूरेनियम धातु मुख्यतः यूरेनस फ्लोराइड, UF_4, देती है। यह यौगिक U_3O_8 पर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से भी बनता है। यह हरे रंग का अविलेय अमणिभ चूर्ण है।

यूरेनियम षट्फ्लोराइड, UF_6, षट्संयोज्य यूरेनियम का अकेला ऐसा लवण है जिसमें ऑक्सीजन न हो। यूरेनियम पंचक्लोराइड पर –४०° पर फ्लोरीन के योग से यह बनता है—

$$2UCl_5 + 5F_2 = UF_4 + UF_6 + 5Cl_2$$

इसका क्वथनांक ५६·२° है। इसके मणिभ हलके पीले रंग के होते हैं। यह जलग्राही और पानी में विलेय है।

हरे ऑक्साइड, U_3O_8, पर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के योग से यूरेनिल (या यूरेनस ऑक्सि) फ्लोराइड, UO_2F_2, भी बनता है—

$$U_3O_8 + 6HF = UOF_2 + UO_2F_2 + 3H_2O$$

इनमें यूरेनस ऑक्सिफ्लोराइड, UO_2F_2, पीले रंग का है, और UOF_2 की अपेक्षा अधिक विलेय है।

क्लोराइड—यूरेनियम धातु और क्लोरीन के योग से UCl_3, UCl_4, UCl_5 और UO_2Cl_2 बनते हैं। हरे ऑक्साइड, U_3O_8, और कार्बन के मिश्रण पर क्लोरीन प्रवाहित करने पर **यूरेनस क्लोराइड**, UCl_4, बनता है—

$$U_3O_8 + 8C + 6Cl_2 = 3UCl_4 + 8CO$$

इसके सुन्दर हरे अष्टफलकीय मणिभ होते हैं। पानी में यह अच्छी तरह विलेय है। यह प्रबल अपचायक है।

क्लोरीन और यूरेनस क्लोराइड के योग से **पंचक्लोराइड**, UCl_5, बनता है जिसके हरे मणिभ सुई की आकृति के होते हैं। यूरेनस क्लोराइड को हाइड्रोजन से अपचित करने पर यूरेनियम त्रिक्लोराइड, UCl_3, बनता है।

यूरेनियम द्विऑक्साइड, UO_2, को शुष्क क्लोरीन के प्रवाह में रक्त ताप तक गरम करने पर **यूरेनिल क्लोराइड**, UO_2Cl_2, बनता है, जिसके जलग्राही पीले मणिभ होते हैं। यह द्विगुण लवण जैसे $2KCl.UO_2Cl_2.2H_2O$, भी बनाता है।

यूरेनियम ब्रोमाइड UBr_3, UBr_4 और यूरेनिल ब्रोमाइड, UO_2Br_2 और आयोडाइड, UI_4 और UO_2I_2, भी ज्ञात हैं।

सलफाइड—यूरेनिल नाइट्रेट के विलयन में अमोनियम सलफाइड डालने पर **यूरेनिल सलफाइड**, UO_2S, का गहरा भूरा अवक्षेप आता है। यह अम्ल में विलेय है।

सलफेट—यूरेनियम के हरे ऑक्साइड, U_3O_8, को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोल कर एलकोहल मिलाने पर अष्टफलकीय **यूरेनस सलफेट**, $U(SO_4)_2$, बनता है जिसमें पानी के ६ अणु तक होते हैं।

यूरेनिल नाइट्रेट को सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यूरेनिल सलफेट, $UO_2.SO_4, 3H_2O$, बनता है जिसके पीले-हरे रंग के मणिभ होते हैं।

नाइट्रेट—साधारणतया जिसे यूरेनियम नाइट्रेट कहा जाता है वह **यूरेनिल नाइट्रेट**, $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, है। यह यूरेनियम का सबसे प्रसिद्ध लवण है। यूरेनियम के किसी भी ऑक्साइड, को नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है। इसके नीबू के रंग के पीले मणिभ होते हैं। यह जलग्राही और पानी में विलेय हैं। इनमें सुन्दर आभा होती है।

नाइट्राइड और कार्बाइड—यूरेनियम १०००° पर नाइट्रोजन से युक्त होकर **नाइट्राइड**, U_3N_4, देता है। यह यूरेनियम कार्बाइड और अमोनिया के योग से भी बनता है।

यूरेनियम धातु कार्बन से आसानी से युक्त होकर **कार्बाइड**, UC_2, देती है। इसमें धातु की-सी चमक होती है। आग लगाने पर यह जल उठता है। ३७०° पर ऑक्सीजन में जलने पर यह U_3O_8 देता है।

कार्बोनेट और ऐसीटेट—सोडियम यूरेनेट में सोडियम बाइकार्बोनेट मिलाने पर यूरेनियम सोडियम कार्बोनेट, $UO_2 . CO_3 . 2Na_2 CO_3$, बनता है। सोडियम कार्बोनेट और यूरेनिल ऐसीटेट के योग से भी यह बनता है।

यूरेनिल ऐसीटेट, $UO_2 (CH_3COO)_2 , 2H_2O$, का महत्व यूरेनिल नाइट्रेट के समान ही है। यह यूरेनिल हाइड्रौक्साइड या ऑक्साइड को ऐसीटिक ऐसिड में घोलने पर बनता है।

प्रश्न

१. क्रोमियम, मॉलिबडीनम, टंग्सटन और यूरेनियम इन चारों की तुलना संक्षेप में करो।

२. क्रोमियम धातु कैसे तैयार करते हैं ? इस धातु के गुण लिखो।

३. प्राकृतिक क्रोमाइट अयस्क क्या है ? क्रोमाइट अयस्क से पोटैसियम द्विक्रोमेट कैसे तैयार करते हैं ? इस यौगिक के प्रमुख गुण और उपयोग बताओ। पोटैसियम द्वि-क्रोमेट से क्रोम फिटकरी, क्रोमिक ऑक्साइड और पोटैसियम क्रोमेट कैसे तैयार करोगे ? (आगरा, १९४२)

४. प्रकृति में क्रोमियम किस रूप में पाया जाता है ? इसके अयस्क से $K_2Cr_2O_7$ कैसे तैयार करते हैं ? क्रोमियम धातु और क्रोमिल क्लोराइड कैसे बनाते है ? क्रोमियम के प्रमुख उपयोग बताओ। (काशी, १९४०)

५. क्रोम-लोह प्रस्तर से आरम्भ करके किस प्रकार (क) $Na_2 Cr_2 O_7$, (ख) $K_2 Cr_2O_7$, (ग) क्रोम फिटकरी, और (घ) क्रोमियम बनाओगे ? (प्रयाग, १९४४)

६. पोटैसियम द्विक्रोमेट की (क) सोडियम हाइड्रौक्साइड विलयन, (ख) H_2S, (ग) $AgNO_3$ और (घ) आम्ल हाइड्रोजन परौक्साइड विलयनों के साथ क्या प्रतिक्रियायें होती हैं ? (आगरा, १९३४)

७. मॉलिबडीनम धातु मालिबडेनाइट से कैसे तैयार करोगे ? इसकी तुलना क्रोमियम धातु से करो।

८. अमोनियम मॉलिबडेट क्या है ? फॉस्फेटों की पहिचान में इसका क्या उपयोग है ?

९. मॉलिबडीनम के विभिन्न ऑक्साइडों का वर्णन दो। इसका सलफाइड कैसे तैयार करते हैं ?

१०. टंग्सटिक ऐसिड कैसे बनाते हैं ? टंग्सटन और मॉलिबडीनम के यौगिकों की तुलना करो।

११. पिचब्लैंड और कार्नोटाइट में से यूरेनियम यौगिक कैसे पृथक् करते हैं ?

१२. यूरेनिल यौगिकों का सूक्ष्म परिचय दो।

अध्याय २२

सप्तम समूह के तत्त्व—(१) हैलोजन

फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन

[Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine]

आवर्त्त संविभाग के सातवें समूह मुख्यतः अधातु तत्त्व हैं जिनकी संयोज्यता एक है। एक उपसमूह में मैंगनीज़, मैसूरियम और रैनियम नामक तीन धातु तत्त्व भी हैं।

फ्लोरीन—क्लोरीन ⟨ मैंगनीज़ —— मैसूरियम —— रैनियम...(क उपसमूह)
फ्लोरीन—क्लोरीन ⟨ —— ब्रोमीन —— आयोडीन ...(ख उपसमूह)

इन तत्वों में से फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन ये चार तत्त्व लवण बनाने के काम में विशेष आते हैं। अतः इन्हें "लवणजन" अथवा **हैलोजन** कहते हैं। हैलोजन शब्द का अर्थ लवण बनानेवाला है।

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—इन तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम नीचे दिया जाता है —

ख–उपसमूह

९ फ्लोरीन (F)— $१s^{२}. २s^{२}. २p^{५}.$

१७ क्लोरीन (Cl)— $१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{५}$

३५ ब्रोमीन (Br)— $१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{५}$

५३ आयोडीन (I)— $१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ५s^{२}. ५p^{५}.$

क–उपसमूह

२५ मैंगनीज़ (Mn) — $१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{५}. ४s^{२}.$

४३ मैसूरियम (Ma)— $१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{५}. ५s^{२}.$

७५ रैनियम (Re)— $१s^{२}. २s^{२}. २p^{६}. ३s^{२}. ३p^{६}. ३d^{१०}. ४s^{२}. ४p^{६}. ४d^{१०}. ४f^{१४}, ५s^{२}. ५p^{६}. ५d^{५}. ६s^{२}$

इस ऋणाणु उपक्रम के देखने से स्पष्ट है कि बाह्यतम कक्ष में सभी हैलोजन तत्त्वों में ऋणाणुओं की s^2 p^5 स्थिति हैं। एक ऋणाणु और लेकर यह कक्ष संतृप्त हो जाता है (पूरे ८ ऋणाणु हो जाते हैं)। यह या तो शून्य समूह के तत्त्वों में होता है, अथवा हैलाइड आयनों में—

[१s². २s². २p⁶]←[१s². २s². २p⁵]→[१s². २s². २p⁶]⁻
नेओन फ्लोरीन फ्लोराइड आयन, F^-

[२, ८, ८]← [२, ८, ७]→ [२, ८, ८]⁻
आर्गन क्लोरीन क्लोराइड आयन Cl^-

क– उपसमूह के तत्त्व मैंगनीज़, मैसूरियम और रैनियम हैलोजनों से सर्वथा भिन्न हैं। इनके बाह्यतम कक्ष में s^2 ऋणाणु हैं, अतः स्थायी यौगिकों में इनकी संयोज्यता दो है (**मैंगनस सल्फेट** आदि में)। बाह्यतम कक्ष से पूर्व के उपकक्ष में $s^2.p^6.d^5$. स्थिति है जिसमें d की स्थिति संतृप्त नहीं है।

मैंगनीज़ और हैलोजनों में भी थोड़ी सी समानता की झलक मिल जाती है। पर यह अपवादरूप से ही समझनी चाहिये। मैंगनीज़ के उच्चतम ऑक्साइड, Mn_2O_7, में इसकी संयोज्यता ७ है. इसी प्रकार क्लोरीन का उच्चतम ऑक्साइड, Cl_2O_7, भी ज्ञात है जिसमें संयोज्यता ७ है। आयोडीन का भी एक ऑक्साइड I_2O_7 है। मैंगनीज़ के परमैंगनिक ऐसिड का लवण परमैंगनेट, $KMnO_4$, पोटैसियम परक्लोरेट $KClO_4$ का समरूप है। रजत परक्लोरेट और रजत परमैंगनेट दोनों ही पानी में बहुत कम विलेय हैं।

लवणजन तत्त्वों की समानतायें—सप्तम समूह में फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन ये चार लवणजन तत्त्व हैं। इनमें से फ्लोरीन और क्लोरीन तो साधारण तापक्रम पर गैस हैं, पर ब्रोमीन धूमवान द्रव है और आयोडीन वाष्पशील ठोस पदार्थ है।

फ्लोरीन का रंग हलका पीला, क्लोरीन का पीत-हरा, ब्रोमीन का लाल-भूरा और आयोडीन का चटक बैंजनी है।

नीचे की सारणी में हैलोजन तत्त्वों के भौतिक गुण दिये जाते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
९	फ्लोरीन	F	१९·०	१·११/-१८७°	–२२३°	–१८७°	– –
१७	क्लोरीन	Cl	३५·४६	२·४६/०°	-१००·६°	–३४·५°	०·२२६
३५	ब्रोमीन	Br	७९·९२	३·१०२/२५°	–७·२°	५८·८°	०·१०७
५३	आयोडीन	I	१२६·९२	४·९५	११३·५°	१८४·४°	०·०५४

इस सारणी से स्पष्ट है कि इस श्रेणी में ज्यों ज्यों परमाणुभार बढ़ता जाता है, तत्त्वों के घनत्व बढ़ते जाते हैं और द्रवणांक और क्वथनांक भी ऊँचे होते जाते हैं। पर आपेक्षिक ताप क्रमशः कम होता जाता है।

नीचे हम इन तत्त्वों के परमाणुव्यासार्ध और आयनिक व्यासार्ध देते हैं–

तत्त्व	परमाणु व्यासार्ध (१०⁻⁸ से० मी०)	आयनिक व्यासार्ध (१०⁻⁸ से० मी०)	
		वास्तविक	व्यावहारिक
फ्लोरीन	०·६६	०·७४	१·३३
क्लोरीन	१·०७	०·९५	१·८१
ब्रोमीन	१·१९	१·०२	१·९६
आयोडीन	१·३६	१·१२	२·२०

इससे स्पष्ट है कि ज्यों ज्यों परमाणुभार बढ़ता जाता है, परमाणुओं का व्यासार्ध और उनकी आयनों का व्यासार्ध भी बढ़ता जाता है। व्यासार्ध के बढ़ने का एक प्रभाव यह पड़ता है कि बाह्यतम कक्ष के ऋणाणु धनात्मक केन्द्र से दूर पहुँच जाते हैं, अतः उनका परस्पर आकर्षण कम पड़ जाता है। इसके अनुसार ही हम देखते हैं कि फ्लोराइड आयन, F^-, अधिकतम स्थायी है, पर आयोडाइड आयन, I^-, जल्दी से उपचित होकर मुक्त आयोडीन देता है।

हैलोजन तत्त्वों की क्रमशः गुणवृद्धि निम्न प्रकार भी देखी जा सकती है। पोटैसियम फ्लोराइड ($\frac{1}{2} K_2F_2$) का रचना-ताप (heat of formation) ११८ बृहद्केलॉरी है, पोटैसियम क्लोराइड (KCl) का १०४·३; पोटैसियम ब्रोमाइड (KBr) का ९५·१ और पोटैसियम आयोडाइड (KI) का ८०·१ है। इससे स्पष्ट है कि ज्यों ज्यों परमाणुभार बढ़ता है, रचना-ताप

कम होता जाता है, जिससे यह प्रत्यक्ष है कि फ्लोरीन की क्रियाशीलता सबसे अधिक और आयोडीन की सब से कम है।

स्थापन प्रतिक्रियाओं से भी यह बात स्पष्ट होती है। किसी ब्रोमाइड या आयोडाइड में क्लोरीन गैस मिलायी जाय, तो यह ब्रोमीन और आयोडीन दोनों को स्थापित कर देगी, पर क्लोरीन गैस फ्लोराइडों में से फ्लोरीन को मुक्त नहीं कर पाती। ब्रोमीन गैस आयोडाइड के आयोडीन को स्थापित कर सकती है पर अन्य हैलाइडों पर इसका असर नहीं होता। फ्लोरीन गैस तो क्लोराइडों के क्लोरीन को भी स्थापित कर देती है।

हाइड्रोजन के योग से ये हैलोजन हाइड्र-ऐसिड बनाते हैं। फ्लोरीन तो अंधेरे में भी उग्रता के साथ हाइड्रोजन से संयुक्त होकर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड देता है। हाइड्रोजन के प्रति इसका इतना स्नेह है कि यह पानी का हाइड्रोजन भी ले लेता है—

$$3F_2 + 3H_2O = 3H_2F_2 + O_3$$

क्लोरीन हाइड्रोजन के साथ प्रकाश में (अथवा गरम करने पर) संयुक्त होता है, ब्रोमीन के साथ यह प्रतिक्रिया धीरे धीरे होती है। हाइड्रोजन और आयोडीन के बीच में प्रतिक्रिया तो उत्क्रमणीय है, और कभी पूरी तरह से सम्पादित नहीं होती—

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

इन प्रतिक्रियाओं में जो ताप उत्पन्न होता है, उससे भी यह स्पष्ट है कि फ्लोरीन सबसे अधिक क्रियाशील है—

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}F_2 = HF + ३८\cdot५ \text{ बृहद् कैलॉरी}$$
$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl + २२\cdot० \quad ”$$
$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 = HBr + १२\cdot१ \quad ”$$
$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI - ६\cdot०४ \quad ”$$

हाइड्रोजन और आयोडीन वाली प्रतिक्रिया में ताप का विसर्जन नहीं, बल्कि शोषण होता है।

वस्तुतः ऐसिडों की इस श्रेणी में हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड अपवाद है। ८०° के नीचे गैस अवस्था में भी इसका सूत्र HF नहीं, प्रत्युत H_2F_2 है। यह दो श्रेणियों के लवण, KHF_2 और K_2F_2 देता है। इसीलिये इसका क्वथनांकों की श्रेणी में अपवाद है—

ऐसिड	H_2F_2	HCl	HBr	HI
क्वथनांक	१९·४°	–८३°	–६७·५°	–३५·५°

जस्ता और मेगनीशियम इसी अपवाद के कारण हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड से उस उग्रता से प्रतिक्रियायें नहीं करते (हाइड्रोजन उतने वेग से नहीं निकलता) जितना कि अन्य हाइड्रोजन-ऐसिडों के साथ।

फ्लोरीन ऑक्सीजन के साथ F_2O और F_2O_2 यौगिक देता तो है पर ये उतने स्थायी नहीं हैं जितने कि अन्य हैलोजनों के ऑक्साइड, फ्लोरीन का ऑक्सि-ऐसिड तो संदिग्ध ही है।

तत्व	ऑक्सि-यौगिक
F	NF_2O, F_2O_2
Cl	Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6, Cl_2O_7 $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$
Br	Br_2O, BrO_2 $HBrO$, $HBrO_3$
I	I_2O_4, I_2O_5, I_4O_9 HIO, HIO_3, H_5IO_6

हैलोजनों के परस्पर यौगिक (अन्तर-हैलोजन यौगिक)—गैसावस्था में अथवा द्रव और विलयनावस्था में भी कई हैलोजन संयुक्त होकर अन्तर-हैलोजन यौगिक बनाते हैं। इन कुछ यौगिकों के क्वथनांक और द्रवणांक नीचे दिये जाते हैं—

यौगिक	क्वथनांक	द्रवणांक
IF_5	९७°	–८°
IF_7	६°	४·५°
ICl_3	?	१०१°।१६ वायुमंडल
ICl	९७·४°	२७·२° (ऐलफा)
IBr	११६°	३६°
BrF	२०°	–३३°
BrF_3	१२७°	८·८°
BrF_5	४०·५°	–६१·३°
$BrCl$	५°	–६६°
ClF	–१००°	–१५६°
ClF_3	१३°	–८३°

क्लोरीन और फ्लोरीन को साथ साथ गरम करने पर क्लोरीन फ्लोराइड बनते हैं। ClF और ClF_3 दोनों नीरंग गैसें हैं। आयोडाइड को क्लोरीन से अपचित करने पर आयोडीन क्लोराइड, ICl, और ICl_3, बनते हैं—

$$HI + 2Cl_2 = HCl + ICl_3$$
$$HI + Cl_2 = HCl + ICl$$

आयोडेट, हाइड्रोआयोडिक ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से भी आयोडीन क्लोराइड बनता है—

$$2HI + HIO_3 + 3HCl = 3ICl + 3H_2O$$

ये क्लोराइड ठोस पदार्थ हैं। आयोडीन त्रिक्लोराइड, ICl_3, के सुई के से रवों का रंग नीबू या नारंगी के रंग सा होता है। ये रवे जलग्राही हैं। दोनों का पानी के योग से विच्छेदन निम्न प्रकार होता है—

$$ICl + H_2O \rightleftharpoons HIO + HCl$$
$$\left.\begin{array}{l} ICl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons I(OH)_3 + 3HCl \\ 2I(OH)_3 \rightarrow HIO_3 + HIO + 2H_2O \end{array}\right\}$$

आयोडीन और फ्लोरीन के योग से अधिकतर पंचफ्लोराइड, IF_5, बनता है। ऊँचे तापक्रम पर सप्तफ्लोराइड, IF_7, भी बनता है। पंचफ्लोराइड ५००° पर भी स्थायी है। यह नीरंग धूमवान द्रव है। यह जल के योग से क्रमशः IOF_3, IO_2F और I_2O_5 देता है—

$$IF_5 + H_2O = IOF_3 + 2HF$$
$$IOF_3 + H_2O = IO_2F + 2HF$$
$$2IO_2F + H_2O = I_2O_5 + 2HF$$

फ्लोरीन, F

[Fluorine]

फ्लोरीन कुछ फ्लोरस्पारों में मुक्त अवस्था में भी पाया जाता है, पर अधिकतर यह फ्लोराइड के रूप में ही मिलता है। फ्लोराइडों में से **फ्लोरस्पार**, CaF_2, और **क्रायोलाइट**, $3NaF.AlF_3$, सबसे अधिक प्रसिद्ध हैं। फ्लोरस्पार के मणिभ घनाकृतिक या अष्टफलकीय पाये जाते हैं। ये नीरंग पारदर्शक रवे प्रकाश पड़ने पर नीले से दमकने लगते हैं। इस दृश्य को **फ्लोरेसेंस** कहते हैं।

फ्लोरस्पार से परिचय तो पुराना है, पर इसका संगठन बहुत दिनों तक लोगों को ज्ञात न था। सन् १६७० के लगभग नूरेमबर्ग के श्वानहार्ट (Schwanhardt) ने यह उल्लेख किया कि कुछ द्रवों के साथ फ्लोरस्पार काँच पर निशान डालता है। कहा जाता है कि किसी काँच के कारखाने में काम करने वाले एक अंग्रेज़ ने पहली बार १७२० के निकट हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड बनाया था। सन् १७७१ में शीले (Scheele) ने यह दिखाया कि फ्लोरस्पार एक विचित्र ऐसिड का कैलसियम लवण है। शीले ने इस विचित्र ऐसिड को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ फ्लोरस्पार का स्रवण (काँच के भभके में) करके तैयार किया था—

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F_2 \uparrow$$

शीले ने यह भी देखा कि काँच का भभका बुरी तरह से खरुँच गया है। उसे एक ऐसी गैस भी मिली जो पानी के योग से जिलेटिनस सिलिका देती थी।

सन् १७८१ में मेयर (Meyer) ने और १७८३ में वेंज़ल (Wenzel) ने लोहे और सीसे के भभकों का उपयोग करके हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का शुद्ध विलयन तैयार किया। सन् १७८६ में शीले ने इसे बनाने में वंग के भभके का प्रयोग किया। सन् १८०६ में गे-लूज़ाक (Gay Lussac) और थेनार्ड (Thenard) ने यह विचार प्रस्तुत किया कि यह ऐसिड किसी अज्ञात मूल का ऑक्साइड है। सन् १८१० में एम्पीयर (Ampere) ने कहा कि यह हाइड्रोजन और किसी अज्ञात तत्त्व का उसी प्रकार यौगिक है जैसे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड। फ्लोरस्पार नाम पर इस अज्ञात तत्त्व का नाम एम्पीयर ने फ्लोरीन रक्खा, और इस प्रकार फ्लोरस्पार को कैलसियम फ्लोराइड, CaF_2, माना गया। सन् १८८६ में मोयसाँ (Moissan) ने शुद्ध फ्लोरीन तत्त्व की प्राप्ति की।

फ्लोरीन की प्राप्ति—(१) फ्लोरीन तत्त्व को यौगिकों में से पृथक् करना बहुत दिनों तक दुष्कर प्रयास रहा। डेवी, फ्रेमी (Fremy), निकैलेस (Nickles) आदि अनेक व्यक्तियों के प्रयत्न असफल रहे। हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड विषैला होता है, अतः इस प्रयास में कई रसज्ञों की जान भी चली गयी। प्लैटिनम पात्रों के उपयोग करने पर चोकोलेटी रंग का चूर्ण, PtF_4 मिलता था और यदि कार्बन के पात्रों का प्रयोग किया जाय तो गैसीय फ्लोराइड, CF_4, बनता था। हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के हलके विलयन

के विद्युत्-विच्छेदन द्वारा फ्लोरीन नहीं प्राप्त किया जा सका क्योंकि विद्युत्-द्वारों पर केवल ऑक्सीजन और हाइड्रोजन गैसें ही मिलती थीं—

$$H_2F_2$$

$$\uparrow H_2 \leftarrow 2H^+ \qquad F^- \rightarrow F_2 + H_2O \rightarrow 2H_2F_2 + O_2 \uparrow$$

निर्जल ऐसिड का विद्युत्-विच्छेदन हो नहीं सकता था क्योंकि यह बिजली का चालक न था।

चित्र १२५—मोयसाँ का फ्लोरीन बनाने का उपकरण

मोयसाँ ने अनेक प्रयोगों के अनन्तर यह देखा कि यदि निर्जल हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लोराइड, KHF_2, घोला जाय, तो यह बिजली का चालक हो जाता है। यदि इस विलयन का विद्युत् विच्छेदन एक प्लैटिनम-इरीडियम की बनी चुल्लि-नली (U) में प्लैटिनम-इरीडियम मिश्रधातु के विद्युत-द्वारों के साथ किया जाय, और तापक्रम बहुत नीचा रक्खा जाय (जिससे धातु पर ऐसिड द्वारा न्यूनतम खरोंच पड़े), तो कैथोड पर हाइड्रोजन निकलता है, और ऐनोड पर फ्लोरीन।

$$KHF_2 + H_2F_2$$

$$H_2 \leftarrow 2H^+ \qquad 2F^- \rightarrow F_2$$

$$H_2F_2 + H_2 \leftarrow 2K + 2HF \leftarrow + K^+$$

कैथोड पर ऐनोड पर

सन् १८६६ में मोयसाँ ने यह देखा कि प्लैटिनम-इरीडियम की नली के स्थान में ताँबे की नली का प्रयोग करना सस्ता पड़ेगा (ताँबे पर फ्लोराइड की एक बार पतली सी तह जम जाती है, यह शेष ताँबे का संरक्षण करती है)। हाँ विद्युत् द्वार तो प्लैटिनम-इरीडियम मिश्रधातु के ही लेने होंगे।

चित्र १२६—फ्लोरीन बनाना

मोयसाँ के उपकरण का चित्र यहाँ दिया गया है। इसमें चुल्लि-नली ३०० c.c. समाई की है। इसमें ६० ग्राम पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लोराइड, और २०० c.c. निर्जल हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड लिया गया। विद्युत् द्वारों के अवरोधन (insulation) के लिए फ्लोरस्पार की डाटें लाख द्वारा लगायी गयीं। चुल्लि-नली को मेथिल क्लोराइड के द्रव में (जिसका क्वथनांक २३° है) रक्खा गया। ५० वोल्ट पर बिजली प्रवाहित की गयी। ऐनोड पर जो फ्लोरीन निकला उसे प्लैटिनम या ताँबे की कुंडली में होकर प्रवाहित किया गया। यह कुंडली भी मेथिल क्लोराइड द्वारा ठंढी की गयी थी।

(२) गलाये गये पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लोराइड, KHF_2, या $NaHF_2$ के विद्युत्-विच्छेदन से (ताँबे के पात्र में) भी फ्लोरीन मिल सकता है। ताँबे का पात्र ही कैथोड का काम कर सकता है। ऐनोड कार्बन का लिया जा सकता है जिसे छेददार ताँबे के पत्र से ढका रखते हैं।

(३) आजकल V-आकार की २ इंच व्यास की ताँबे की नली में जिसमें ताँबे की टोपियाँ सिरों पर लगी होती हैं, फ्लोरीन तैयार किया जा सकता है। विद्युत्-द्वार ग्रेफाइट के (३००×५ मि. मी.) होते हैं जो टोपियों में लगे होते हैं। इन द्वारों को टोपी में लगाने के लिये बेकेलाइट सीमेंट (३००° तक तपायी) का प्रयोग करते हैं। १२-१८ वोल्ट पर ५-१० ऐम्पीयर की धारा से विद्युत् विच्छेदन किया जाता है।

फ्लोरीन गैस के साथ जो हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड की वाष्पें आयी हों उन्हें सोडियम फ्लोराइड से भरी चुल्लि-नलियों में सोख लिया जाता है—

$$NaF + HF = NaHF_2$$

फ्लोरीन के गुण—यह हलके से पीत-हरे रंग की गैस है। इसकी तीक्ष्ण गन्ध क्लोरीन से मिलती जुलती है। फ्लोरीन गैस मोयसाँ और डीवार(Dewar)

ने द्रव वायु द्वारा द्रवीभूत की थी। द्रव फ्लोरीन का क्वथनांक −१८४° है। फ्लोरीन के वाष्प-घनत्व के आधार पर इसके अणु का सूत्र F_2 ठहरता है।

ठोस फ्लोरीन का द्रवणांक −२३३° है, इसमें पीला रंग होता है, पर −२५२° तक ठंडे किये जाने पर यह नीरंग हो जाता है।

फ्लोरीन लगभग सभी पदार्थों से सीधे ही संयुक्त हो सकता है; हाँ, नाइट्रोजन और ऑक्सीजन से सीधे संयुक्त नहीं होता। अँधेरे में ही हाइड्रोजन के साथ विस्फुटित होकर हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड देता है। कोयला भी इस गैस में स्वतः जल उठता है। ब्रोमीन और आयोडीन भी इस गैस में जलते हैं। गन्धक, सेलीनियम, टेल्यूरियम, फॉसफोरस, आर्सेनिक, सिलिकन और बोरन तो जलते ही हैं। इन प्रतिक्रियाओं में उच्चतम संयोज्यता वाले फ्लोराइड, जैसे CF_4, SF_6, PF_5, SiF_4, बनते हैं। अधिकांश धातुयें तो साधारण ठंडे तापक्रम पर ही इस गैस के साथ प्रतिक्रियायें करती हैं, और फ्लोराइड CuF, FeF_3, PtF_4, आदि बनते हैं।

पानी के साथ फ्लोरीन की प्रतिक्रिया होकर ऑक्सीजन और ओज़ोन दोनों मिलते हैं—

$$2F_2 + 2H_2O = 2H_2F_2 + O_2$$
$$3F_2 + 3H_2O = 3H_2F_2 + O_3$$

सभी कार्बनिक यौगिक फ्लोरीन गैस में डालने पर जल उठते हैं, और प्रतिक्रिया में कार्बन चतुःफ्लोराइड, CF_4, हाइड्रोजन फ्लोराइड और ऑक्सीजन बनते हैं—

$$C_6H_{12}O_6 + 18F_2 = 6CF_4 + 6H_2F_2 + 3O_2$$

अगर फ्लोरीन में हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड बिलकुल न हो, तो इसका काँच पर असर नहीं होता (द्रव वायु द्वारा ठंडा करके ऐसिड अलग किया जा सकता है)। किसी क्लोराइड में फ्लोरीन मिलाने पर फ्लोराइड बन जायगा और क्लोरीन मुक्त हो जायगा—

$$2NaCl + F_2 = 2NaF + Cl_2$$
$$CCl_4 + 2F_2 = CF_4 + 2Cl_2$$

फ्लोरीन प्रबल उपचायक पदार्थ है। जलीय विलयन में इसे प्रवाहित

करने पर जो ऑक्सीजन मुक्त होता है वह अत्यन्त क्रियावान् है। यह पोटैसियम क्लोरेट, $KClO_3$, को पोटैसियम परक्लोरेट, $KClO_4$, में परिणत करता है।

पोटैसियम आयोडेट, KIO_3, और फ्लोरीन के योग से फ्लोरि-आयोडेट, $KIO_2(F_2)$ बनता है, जिसमें एक ऑक्सीजन परमाणु दो फ्लोरीन परमाणुओं द्वारा स्थापित हो गया है। इस प्रकार का स्थापन नायोबेट और टैंटेलेटों में भी होता है।

हाइड्रोजन फ्लोराइड या हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड, H_2F_2—(१) यह अँधेरे में ही हाइड्रोजन और फ्लोरीन के योग से बनता है—

$$H_2 + F_2 = H_2F_2$$

(२) पोटैसियम या सोडियम हाइड्रोजन फ्लोराइड को गरम करने पर भी यह बनता है—

$$2KHF_2 = 2KF + H_2F_2$$

अच्छी तरह निर्जल किये गये लवण को ताँबे या प्लैटिनम के भभकों में गरम करते हैं।

(३) अधिकतर यह फ्लोरस्पार, CaF_2, को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करके बनाया जाता है—

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F_2$$

इस काम के लिए सीसे के बने भभकों का प्रयोग करते हैं, और रेणुऊष्मक पर गरम करते हैं। जो वाष्पें निकलें उन्हें पानी में घोल लेते हैं। यह ऐसिड काँच को बहुत खरोचता है, अतः इसे मोम की या गटापार्चा की बोतलों में रक्खा जाता है।

बाजार में जो ऐसिड बिकता है वह ४० प्रतिशत विलयन है। इसका घनत्व १·३० है। काँच के ऊपर निशान लगाने या लिखने में इसका प्रयोग होता है। काँच के ऊपर पहले पिघला कर मोम लगाते हैं। मोम जब सूख जाय, तो इस पर सुई से खरोंच कर लिखते हैं। अब इस पर यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड (या पिसे फ्लोरस्पार और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का मिश्रण) लगाया जाय, तो खुरचे स्थान पर लिखायी पक्की हो जाती है। थोड़ी देर के बाद मोम को गरमा कर अलग कर लेते हैं।

हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड नीरंग धूमवान् द्रव है जिसका क्वथनांक १९·५° है। यह ऐसिड परम बिषैला है। इसका वाष्पघनत्व १९·६ है, अतः

अणुभार ३६·२ हुआ। इस आधार पर इसका सूत्र H_2F_2 ठहरता है जिससे स्पष्ट है कि यह ऐसिड द्विभास्मिक अम्ल है। अतः यह दो प्रकार के लवण देता है—K_2F_2 और ऐसिड फ्लोराइड KHF_2, (फ्रेमी लवण—Fremy's salt)।

हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के विलयन को स्रवण करें तो ३७ प्रतिशत यह यह ऐसिड सान्द्र किया जा सकता है, अधिक नहीं। ३७ प्रतिशत सान्द्रता का ऐसिड १२०° पर उबलता है, और इसकी वाष्प में पानी और ऐसिड का जो अनुपात होता है, वही अनुपात विलयन में भी होता है (अतः यह समक्वाथी मिश्रण है)।

पानी, H_2O और हाइड्रोजन सलफाइड, H_2S में जो संबंध है वही हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में है। पानी के अणु गुणित $(H_2O)_x$ होते हैं, और हाइड्रोजन सलफाइड के नहीं; इसी प्रकार हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का अणु गुणित, $(HF)_2$, है पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का नहीं। जैसे पानी का क्वथनांक हाइड्रोजन सलफाइड के क्वथनांक से कहीं अधिक है, वैसे ही हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का क्वथनांक (१९·५°) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के क्वथनांक (−८१°) से कहीं अधिक है। हाइड्रोजन फ्लोराइड और पानी दोनों अच्छे विलायक हैं, और लवण इनमें घुल कर अच्छी तरह आयन देते हैं। सोडियम ऑक्साइड और सोडियम फ्लोराइड के प्रति पानी और हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड की निम्न प्रतिक्रियायें भी इसी प्रकार की समानता प्रदर्शित करती हैं—

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

$$Na_2F_2 + H_2F_2 = 2NaF_2H$$

हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड निर्बल अम्ल है। इसका विद्युत्-विच्छेदन अधिक नहीं होता, पर फिर भी यह ऐसीटिक ऐसिड की अपेक्षा प्रबल है। (फॉसफोरिक और सलफ्यूरिक ऐसिडों की अपेक्षा निर्बल है)।

इस ऐसिड का विलयन धातुओं के साथ उग्र प्रतिक्रियायें देता है। बहुधा फ्लोराइड बनते हैं—

$$Fe + 2HF = FeF_2 + H_2$$

राजसी धातुओं पर इसका असर बहुत कम होता है। इसके जलीय विलयन का गटापार्चा पर असर नहीं होता, पर निर्बल शुद्ध अम्ल इसको

खरोंच डालता है । शुद्ध ऐसिड और इसकी वाष्पें परम विषैली हैं । ठंढे निर्जल ऐसिड का अधिकांश धातुओं पर कोई असर नहीं होता ।

हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और सिलिका, SiO_2, की प्रतिक्रिया सबसे अधिक महत्त्व की है । सान्द्र हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड और बालू (SiO_2) के योग से सिलिकन फ्लोराइड बनता है—

$$SiO_2 + 2H_2F_2 \rightleftharpoons SiF_4 + 2H_2O$$

यह पानी के योग से हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड और जिलेटिनस (श्लिष) सिलिसिक ऐसिड देता है ।

$$3SiF_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2H_2SiF_6$$

यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड का आधिक्य हो तो सिलिकन फ्लोराइड गैस निकलने नहीं पाती । यह हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड बन जाती है—

$$SiF_4 + H_2F_2 = H_2SiF_6$$

काँच पर भी प्रतिक्रिया इसी प्रकार की होती है । साधारण काँच सोडियम-कैलसियम सिलिकेट, $Na_2SiO_3 + CaSiO_3$, है । सान्द्र ऐसिड के साथ यह सिलिकन फ्लोराइड आदि देता है—

$$CaSiO_3 + 3H_2F_2 = CaF_2 + SiF_4 + 3H_2O$$

$$Na_2SiO_3 + 3H_2F_2 = 2NaF + SiF_4 + 3H_2O$$

पर यदि हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड के विलयन का उपयोग किया जाय तो सिलिकोफ्लोराइड बनते हैं—

$$CaSiO_3 + 3H_2F_2 = CaSiF_6 + 3H_2O$$

$$Na_2SiO_3 + 3H_2F_2 = Na_2SiF_6 + 3H_2O$$

फ्लोरीन ऑक्साइड—तीन फ्लोरीन ऑक्साइड, F_2O, FO और F_2O_2 ज्ञात हैं । यदि कास्टिक सोडा के २ प्रतिशत विलयन में फ्लोरीन गैस बुदबुदायी जाय, तो एक गैस निकलेगी जिसमें ७० प्रतिशत फ्लोरीन ऑक्साइड, F_2O, है—

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + F_2O + H_2O$$

क्लोरीन और कॉस्टिक सोडा की प्रतिक्रिया से सोडियम हाइपोक्लोराइट बनता है, पर यह प्रतिक्रिया भिन्न है । कोई भी हाइपोफ्लोराइट यौगिक ज्ञात नहीं है ।

फ्लोरीन ऑक्साइड गैस है, जिसमें फ्लोरीन की सी ही तीक्ष्ण गन्ध है। यह पानी में बहुत कम घुलता है। यह पानी या काँच के योग से विभक्त नहीं होता। कास्टिक पोटाश के योग से यह धीरे धीरे ऑक्सीजन देता है—

$$F_2O + 2KOH = 2KF + H_2O + O_2$$

इस प्रकार यह प्रबल उपचायक है।

द्विफ्लोरीन द्विऑक्साइड, F_2O_2 —यदि फ्लोरीन और ऑक्सीजन का मिश्रण १५–२० मि०मी० दाब पर लिया जाय और द्रव वायु से ठंढा करके इसमें विद्युत विसर्ग प्रवाहित किया जाय तो यह ऑक्साइड मिलता है। यह भूरी गैस है। यदि तापक्रम –१००° से ऊँचा हुआ, तो यह ऑक्सीजन और फ्लोरीन में विभक्त हो जाता है।

फ्लोराइडों की पहिचान—यद्यपि अन्य रजत हैलाइड अविलेय हैं, पर रजत फ्लोराइड विलेय है। इसी प्रकार यद्यपि अन्य कैलसियम हैलाइड विलेय हैं, कैलसियम फ्लोराइड अविलेय है। यदि किसी फ्लोराइड के चूर्ण में थोड़ी सी बालू मिला कर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किया जाय तो मिश्रण कुछ लिलहा सा हो जायगा। जो वाष्पें गरम करने पर निकलें, उनमें पानी से भीगी काँच की छड़ रक्खो। इस छड़ पर जहाँ पानी की बूँद होगी, वहाँ सफेद लुआबदार सिलिसिक ऐसिड का अवक्षेप बन जायगा।

फ्लोरेट—सोडियम हाइड्रोक्साइड और सोडियम फ्लोराइड के मिश्रण को गला कर यदि इसका विद्युत् विच्छेदन करें, तो एक पदार्थ मिलता है जिसे फ्लोरेट, $NaFO_3$, मानते हैं। इसी प्रकार रजत फ्लोरेट, $AgFO_3$, भी प्राप्त किया गया है। ये फ्लोरेट प्रबल उपचायक पदार्थ हैं।

क्लोरीन, Cl

[Chlorine]

सन् १६५८ की बात है कि ग्लोबर (Glauber) ने साधारण नमक को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ स्रवित किया। ऐसा करने पर उसे सफेद धुआँ मिला जो पानी में विलेय था। इसका विलयन आम्ल था। इसे "स्पिरिट आव् साल्ट" अथवा नमक का तेज़ाब नाम दिया गया। भभके में जो पदार्थ बचा उसके मणिभीकरण से जो लवण मिला उसे ग्लौबर का लवण अब तक कहा जाता है।

सन् १७७२ में प्रीस्टले (Priestley) ने भी इस गैस की (जो सलफ्यूरिक ऐसिड और नमक को गरम करने पर मिली थी) मीमांसा की। उसने कहा है कि यह गैस पारे के ऊपर इकट्ठा की जा सकती है, और यह स्थायी गैस है। परन्तु यह गैस पानी में बहुत विलेय है। घुल कर जो तेज़ाब बनता है, उसका नाम **मेराइन ऐसिड** या **म्यूरियेटिक ऐसिड** रक्खा। लेटिन में म्यूरिया का अर्थ नमक है।

यह वह युग था जब कि प्रत्येक ऐसिड में ऑक्सीजन का होना अनिवार्य्य समझा जाता था ("ऑक्सीजन" शब्द का अर्थ ही "अम्लोत्पादक" है)। इस आधार पर लेव्वाज़िये (Lavoisier) ने भी यह धारणा प्रस्तुत की कि इस नमक के तेज़ाब में ऑक्सीजन अवश्य है।

सन् १७७४ में शीले (Scheele) ने मैंगनीज़ के काले ऑक्साइड पर म्यूरियेटिक ऐसिड (नमक के तेज़ाब) की प्रतिक्रिया देखी। उसने यह देखा कि मैंगनीज़ ऑक्साइड ठंढे तेज़ाब में घुल कर गहरे भूरे रंग का विलयन देता है। इसे यदि गरम किया जाय तो हरित-पीत रंग की एक गैस निकलती है। इस गैस में अम्लराज (aqua regia) की सी तीक्ष्ण गन्ध है। यह गैस फूल-पत्तियों के रंग को उड़ा देती है। शीले ने यह समझा कि यह गैस वह म्यूरियेटिक ऐसिड है जिसका फ्लोजिस्टन मैंगनीज़ ने अलग कर दिया है। शीले हाइड्रोजन को फ्लोजिस्टन समझता था। अतः उसका कहना ठीक था कि यह गैस (म्यूरियेटिक ऐसिड—हाइड्रोजन) है।

सन् १७८५ में बर्थोले (Berthollet) ने एक और प्रयोग किया। उसने इस नयी गैस को पानी में घोला, और विलयन को धूप में रक्खा। प्रकाश की प्रतिक्रिया से विलयन में से ऑक्सीजन गैस निकली और विलयन में म्यूरियेटिक ऐसिड बच रहा। अतः भूल से बर्थोले ने यह समझा कि यह गैस म्यूरियेटिक ऐसिड और ऑक्सीजन से बना यौगिक है। उसने इसका नाम **ऑक्सि-म्यूरियेटिक ऐसिड** रक्खा। पर वह इस बात से भी परिचित था कि इस नयी गैस में ऐसिड के कोई लक्षण नहीं हैं।

सन् १८०९ में गेलूज़ाक (Gay Lussac) और थेनार्ड (Thenard) ने यह सिद्ध किया कि म्यूरियेटिक ऐसिड में ऑक्सीजन नहीं है। उन्होंने यह देखा कि यदि कोयले को इस ऐसिड की गैस में रक्तताप तक भी गरम किया जाय तो भी उसका उपचयन नहीं होता। यदि सोडियम को म्यूरियेटिक ऐसिड की गैस में गरम करें तो नमक बनता है, और हाइड्रोजन निकलता है।

अगर यह माना जाय कि यह हाइड्रोजन गैस में युक्त पानी से बना है, तो पानी का शेष ऑक्सीजन भी कहीं होना चाहिये था, पर उस ऑक्सीजन का कहीं पता न चला।

मैंगनीज़ ऑक्साइड और म्यूरियेटिक ऐसिड के योग से जो पीले-हरे रंग की गैस बनी, उसकी विस्तृत परीक्षा सन् १८१० में डेवी (Davy) ने की। उसने इस गैस में कोयले, गन्धक, और अनेक धातुओं को गरम किया। पर उसे कभी कोई ऐसा यौगिक न मिला जिसमें ऑक्सीजन हो। उसने यह प्रस्ताव किया कि यह गैस, जिसका नाम भूल से ऑक्सिम्यूरियेटिक ऐसिड रक्खा गया था, एक तत्त्व है। उसने इसका नाम क्लोरीन रक्खा (ग्रीक भाषा में क्लोरोस का अर्थ पीला-हरा है)। बर्थोले के प्रयोग में जो ऑक्सीजन क्लोरीन गैस के विलयन से मिला था, उसकी प्रतिक्रिया वस्तुतः निम्न प्रकार थी—

$$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$$

थोड़े दिनों तक इस बात पर विवाद चला, पर बाद को यह सबने मान लिया कि यह गैस एक नया तत्त्व "क्लोरीन" है, और नमक के तेज़ाब के संगठन ने यह बात भी सिद्ध कर दी कि तेज़ाबों में ऑक्सीजन का होना अनिवार्य्य नहीं है।

क्लोरीन बनाने की विधि—साधारण नमक सोडियम का क्लोराइड है। सिलवाइन पोटैसियम का क्लोराइड है। कार्नेलाइट, $KCl.MgCl_2.6H_2O$ में भी क्लोराइड हैं। इन्हीं सब खनिजों से क्लोरीन गैस तैयार की जा सकती है।

क्लोरीन बनाने की समस्त विधियाँ दो प्रकार की हैं—

(१) किसी क्लोराइड के विद्युत्विच्छेदन से।

(२) हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के उपचयन से।

विद्युत्विच्छेदन से—संसार का आधा क्लोरीन सोडियम क्लोराइड के विद्युत् विच्छेदन से तैयार किया जाता है। सोडियम क्लोराइड के विलयन के विद्युत्विच्छेदन का विवरण सोडियम के अध्याय में दिया जा चुका है—

$$NaCl$$

$$\uparrow H^2 + NaOH \leftarrow H_2O + Na \leftarrow Na^+ \qquad Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2 \uparrow$$

कैथोड पर   ऐनोड पर

विद्युत्विच्छेदन द्वारा ऐनोड (धनद्वार) पर क्लोरीन गैस निकलती है। इसे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में प्रवाहित करके शुष्क कर लेते हैं। या तो कारखानों में वहीं पर क्लोरीन को ब्लीचिंग पाउडर (रंगनाशक या विरंजक चूर्ण) में परिणत कर लेते हैं, अथवा दाब डाल कर इसे द्रवीभूत कर लेते हैं। इस्पात के बेलनों में इस द्रव को भर लेते हैं (शुष्क क्लोरीन का इस्पात पर प्रभाव नहीं पड़ता)।

उपचयन द्वारा क्लोरीन—अनेक प्रतिक्रियायें ऐसी हैं जिनमें हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के उपचयन से क्लोरीन गैस मिलती है। इनमें से कुछ नीचे दी जाती हैं—

(१) हवा के ऑक्सीजन से ताम्रलवण उत्प्रेरक की विद्यमानता में—

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

(२) मैंगनीज़ द्विऑक्साइड द्वारा ऐसिड के उपचयन से—

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

(३) पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा उपचयन करके—

$$16HCl + 2KMnO_4 = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

(४) पोटैसियम द्विक्रोमेट द्वारा उपचयन करके—

$$14HCl + K_2Cr_2O_7 = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2$$

(५) ब्लीचिंग पाउडर (विरंजक चूर्ण) द्वारा ऐसिड के उपचयन से—

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

वेल्डन विधि (Weldon)—इस विधि में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और **पायरोलूसाइट** (प्राकृतिक मैंगनीज़ द्विऑक्साइड खनिज) की प्रतिक्रिया से क्लोरीन बनाते हैं।—

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

प्रतिक्रिया में जो मैंगनस क्लोराइड बनता है, उसके विलयन को चूने के साथ लोहे के बेलनाकार हौजों में प्रतिकृत करते हैं। गरम मिश्रण में कई घंटे तक हवा प्रवाहित की जाती है। प्रतिक्रिया में जो मैंगनस हाइड्रौक्साइड प्रवाहित होता है, उसका उपचयन होकर फिर मैंगनीज द्विऑक्साइड बन जाता है। यह चूने के योग से कैलसियम मैंगेनाइट देता है—

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2 \downarrow + CaCl_2$$

$$Mn(OH)_2 + O = MnO_2 + H_2O$$

$$MnO_2 + CaO = CaO.\ MnO_2$$

$$2MnO_2 + CaO = CaO.\ 2MnO_2$$

चूने और मैंगनीज डिऑक्साइड का मिला हुआ यह कीचड़ फिर क्लोरीन बनाने के काम में आता है—

$$CaO.\ MnO_2 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

इस वेल्डन विधि में दोष यह है कि बहुत सा क्लोरीन कैलसियम क्लोराइड और मैंगनस क्लोराइड बनाने में नष्ट हो जाता है।

डीकेन विधि (Deacon)—इस विधि में हवा और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस का मिश्रण क्यूप्रिक क्लोराइड के ऊपर ४००°–४५०°तापक्रम पर प्रवाहित किया जाता है—

$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2 - \text{१४,३००}\ \text{केलारी}$$

कारखानों में वस्तुतः पहले अतिशुद्ध हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में हवा मिला कर २२०° लगभग तक गरम करते हैं। फिर इस मिश्रण को ऊर्ध्व-बेलनों में प्रवाहित करते हैं। इन बेलनों में मिट्टी और क्यूप्रिक क्लोराइड मिला कर बनाये गये गोले होते हैं। जब गैस-मिश्रण इन पर होकर प्रवाहित होता है, तो लगभग ६०% हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड क्लोरीन में परिणत हो जाता है। शेष हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड पानी में प्रवाहित करके दूर कर लिया जाता है। (गरम पानी में क्लोरीन बहुत कम घुलता है, पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड अच्छी तरह घुल जाता है)।

प्रतिक्रियायें संभवतः निम्न प्रकार हैं—

$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$$

$$Cu_2Cl_2 + O = Cu_2OCl_2$$

$$Cu_2OCl_2 + 2HCl = H_2O + CuCl_2$$

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$

इस विधि द्वारा प्राप्त क्लोरीन गैस में ६० प्रतिशत नाइट्रोजन भी मिला होता है, अतः यह साधारणतया द्रवीभूत नहीं की जा सकती। इसका उपयोग विरंजनचूर्ण बनाने में ही किया जा सकता है, यह विधि काफी सस्ती है।

प्रयोगशाला की विधि—(१) प्रयोगशाला में नमक, सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और मैंगनीज द्विऑक्साइड तीनों के मिश्रण को गरम करके क्लोरीन बहुधा तैयार करते हैं—

$$2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$$

(२) मैंगनीज द्विऑक्साइड और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से भी इसे बना सकते हैं। यह प्रतिक्रिया दो श्रेणियों में होती है। बिना गरम किये पहले मैंगनीज चतुः या त्रिक्लोराइड बनता है—

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$

अथवा $2MnO_2 + 8HCl = 2MnCl_3 + 4H_2O + Cl_2$

यह चतुःक्लोराइड अथवा त्रिक्लोराइड गरम करने पर मैंगनस क्लो-राइड देता है—

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

अथवा $2MnCl_3 = 2MnCl_2 + Cl_2$

(३) पोटैसियम परमैंगनेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से शुद्ध क्लोरीन बनता है। मिश्रण को गरम करने की आवश्यकता नहीं है। फ्लास्क में परमैंगनेट लो और थिसेल फनेल से हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालते जाओ। क्लोरीन गैस निकलती रहेगी।

(४) किप-उपकरण में क्लोरीन बनानी हो तो ब्लीचिंग पाउडर (विरंजन चूर्ण) के ढोके लो, और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से प्रतिक्रिया करो।

अन्य विधियाँ—(१) मेगनीशियम क्लोराइड को हवा में गरम किया जाय तो क्लोरीन गैस निकलती है—

$$2MgCl_2 + O_2 = 2MgO + 2Cl_2$$

(२) सोने और प्लैटिनम के क्लोराइड भी गरम करने पर क्लोरीन देते हैं—

$$2AuCl_3 \xrightarrow{१७५^\circ} 2AuCl + 2Cl_2 \xrightarrow{१८०^\circ} 2Au + 3Cl_2$$

$$PtCl_4 \xrightarrow{३७४^\circ} PtCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{५८५^\circ} Pt + 2Cl_2$$

(३) अम्लराज (१ भाग नाइट्रिक ऐसिड और ४ भाग हाइड्रो-क्लोरिक ऐसिड के मिश्रण को गरम करने पर भी क्लोरीन निकलता है—

$$3HCl + HNO_3 = 2H_2O + NOCl + Cl_2$$

क्लोरीन के गुण—यह हरे-पीले रंग की गैस है जिसमें तीक्ष्ण और दमघोंट गन्ध होती है। ५०००० भाग हवा में यदि १ भाग क्लोरीन का हो तो यह फेफड़ों पर घातक प्रभाव डालता है। सन् १९१४–१८ के महायुद्ध में इसका उपयोग विषैली गैस के रूप में होता था। इसका घनत्व भी ऊँचा है (हवा की अपेक्षा २.४६ गुना), अतः यह युद्ध के विशेष काम का है। प्रयोगशालाओं में इसे धूम वेश्म (फ्यूमिंग चैम्बर्स) में ही तैयार करना चाहिये।

क्लोरीन गैस प्रबल उपचायक है, और कीटाणुनाशक है। यह गुण संभवतः पानी के योग से हाइपोक्लोरस ऐसिड बनने के कारण है—

$$H_2O + Cl_2 = HClO + HCl$$

क्लोरीन गैस केवल दाब बढ़ा कर अथवा केवल ठंढा करके आसानी से द्रवीभूत की जा सकती है। द्रव क्लोरीन का रंग हरित-पीत है, और इसका क्वथनांक–३३.६° है। जैसा कहा जा चुका है, इस्पात के बेलनों में भर कर द्रव क्लोरीन बेचा जाता है, क्योंकि इस्पात पर शुष्क क्लोरीन का असर नहीं होता।

१ आयतन पानी में १०°पर क्लोरीन के २.३७ आयतन विलेय हैं, और ०° पर ३.०४ आयतन। क्लोरीन के इस विलयन को साधारणतः "क्लोरीन जल" कहा जाता है। इस जल में क्लोरीन की सी गन्ध और स्वाद होता है। क्लोरीन कार्बन चतुःक्लोराइड में अच्छी तरह विलेय है और अनेक प्रयोगों में इस विलयन का उपयोग होता है।

क्लोरीन क्रियाशील तत्त्व है। यद्यपि यह ऑक्सीजन, नाइट्रोजन और कार्बन से सीधे संयुक्त नहीं होता, पर फिर भी अनेक अन्य अधातु तत्त्वों से इसका योग होता है। निम्न अधातु तत्त्व इसके साथ सीधे संयुक्त होकर क्लोराइड बनाते हैं—हाइड्रोजन, बोरन, सिलिकन, आर्सेनिक, गन्धक, फॉसफोरस, फ्लोरीन, ब्रोमीन, आयोडीन आदि। गन्धक, फ़ॉसफॉरस और आर्सेनिक तो इसमें उग्रता के साथ जलते हैं। हाइड्रोजन और क्लोरीन की प्रतिक्रिया प्रकाश से उत्प्रेरित होती है। धूप में या जलते हुये मेगनीशियम की रोशनी में यह प्रतिक्रिया विस्फोट के साथ होती है।

धुंधली रोशनी में कई घंटे तक हाइड्रोजन और क्लोरीन में प्रतिक्रिया आरम्भ नहीं होती, फिर धीरे-धीरे प्रतिक्रिया आरम्भ होकर तब तक चलती है जब तक क्लोरीन समाप्त न हो जाय। जितने काल तक प्रतिक्रिया नहीं

होती उसे "आवेश काल" (induction priod) कहते हैं। यह प्रति-क्रिया क्यों नहीं होती? कुछ लोगों की यह धारणा है कि नाइट्रोजन त्रि-क्लोराइड (जो क्लोरीन और नाइट्रोजन या अमोनिया से बहुधा कहीं से मिला रह जाता है) इस प्रतिक्रिया को रोकता रहता है। कुछ समय के बाद रोशनी में यह त्रिक्लोराइड विभक्त हो जाता है, और तब प्रति-क्रिया आरंभ होती है।

नर्न्स्ट (Nernst) के अनुसार हाइड्रोजन और क्लोरीन में प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है—

$$Cl_2 + \text{प्रकाशाणु} = Cl + Cl$$
$$H_2 + Cl = HCl + H$$
$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

इस प्रकार प्रतिक्रिया की शृंखलायें चलती रहती हैं।

सभी धातुओं पर क्लोरीन का प्रभाव पड़ता है। निम्न धातुयें तो क्लोरीन गैस में जलती हैं—एंटीमनी, ताँबा, वंग, सीसा, लोहा, क्षारतत्त्व, पार्थिव क्षार तत्व, जस्ता और मेगनीशियम। जिन धातुओं के कई क्लोराइड बनते हैं, उनके क्लोरीन के योग से बहुधा वे क्लोराइड बनते हैं, जिनमें अधिकतम संयोज्यता व्यक्त होती हो—

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3 \text{ (न कि } FeCl_2 \text{)}$$
$$Cu + Cl_2 = CuCl_2 \text{ (न कि } Cu_2Cl_2 \text{)}$$

परन्तु जिन तत्त्वों के उच्चतम संयोज्यता वाले क्लोराइड अस्थायी होते हैं, उनके निम्नतर क्लोराइड ही बनते हैं—

$$Mn + Cl_2 = MnCl_2 \text{ (न कि } MnCl_3 \text{)}$$

क्लोरीन और पानी के योग से हाइपोक्लोरस ऐसिड बनता है, जो क्लोरीन-जल में सदा विद्यमान रहता है—

$$H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + HClO$$

यह हाइपोक्लोरस ऐसिड धूप में विभक्त होकर ऑक्सीजन देता है—

$$2HClO = 2HCl + O_2$$

यदि क्लोरीन जल को ०° तक ठंढा किया जाय तो हलके पीले रवे प्राप्त होते हैं, जो क्लोरीन हाइड्रेट के हैं। इन हाइड्रेटों की रचना विभिन्न है—$Cl_2 . 4H_2O$, $Cl_2 . 12H_2O$, या $Cl_2 . 6H_2O$,

इन रवों को हलके से गरम करने पर क्लोरीन गैस निकलती है। फैरेडे (Faraday) ने क्लोरीन हाइड्रेट के रवों को V के समान मुड़ी हुई दोनों सिरों पर बन्द नली में गरम किया। नली के एक सिरे को उसने बर्फ में रक्खा। उसने देखा कि गरम होने पर जो क्लोरीन निकला, बन्द होने पर उसका दाब इतना अधिक था, कि वह 0° पर ही द्रवीभूत हो गया। यह द्रव क्लोरीन तेल के समान प्रगट हुआ।

क्लोरीन के संबन्ध में निम्न उपचयन प्रतिक्रियायें उल्लेखनीय हैं—

(१) हाइड्रोजन सलफाइड पहले तो गन्धक देता है। यह गन्धक बाद को क्लोरीन से युक्त होकर गन्धक क्लोराइड देता है—

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2$$

(२) अमोनिया के उपचयन से नाइट्रोजन बनता है—

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

$$6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl$$

$$8NH_3 + 3Cl_2 = 6NH_4Cl + N_2$$

(३) क्लोरीन ब्रोमाइड और आयोडाइड में से ब्रोमीन और आयोडीन मुक्त कर देता है—

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

$$2KI + Cl_2 = 2KI + I_2$$

(४) क्लोरीन फेरस लवणों को फेरिक में परिणत कर देता है—

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

$$2Fe^{++} + Cl_2 = 2Fe^{+++} + 2Cl^-$$

(५) क्लोरीन सलफाइटों को सलफेटों में परिणत कर देता है—

$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$$

अन्य प्रतिक्रियायें—कार्बनिक रसायन में क्लोरीन के योग से अनेक प्रतिक्रियायें होती हैं जैसे—

$$2CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + 2HCl$$

$$2CH_3COOH + Cl_2 = 2ClCH_2COOH + 2HCl$$

$$2C_6H_6 + Cl_3 = 2C_6H_5Cl + 2HCl$$

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$$

एथिलीन (१ आयतन) और क्लोरीन (२ आयतन) के मिश्रण को जलाने पर कार्बन बनता है और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड। मिश्रण की ज्वाला का रंग लाल होता है—

$$C_2H_4 + 2Cl_2 = 2C + 4HCl$$

गरम गरम तारपीन के तेल से कागज भिगो कर क्लोरीन गैस में डाला जाय तो यह जल उठेगा। कार्बन के धुयें के काले बादल उठेंगे—

$$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 = 16HCl + 10C$$

गन्धक द्विऑक्साइड और क्लोरीन के योग से सलफ्यूरिल क्लोराइड बनता है—

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

कार्बन एकौक्साइड और क्लोरीन के योग से फॉसजीन, $COCl_2$, बनता है—

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

ये दोनों प्रतिक्रियायें जान्तव-कोयले की उपस्थिति में आसानी से होती हैं।

हाइड्रोजन क्लोराइड या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड, HCl—म्यूरियेटिक ऐसिड के तैयार करने का इतिहास तो क्लोरीन के आरंभ में दिया जा चुका है। कहा जाता है कि सन् १७२७ में स्टेफन हेल्स (Stephen Hales) ने इसे सलफ्यूरिक ऐसिड और नमक के योग से तैयार किया था। प्रीस्टले ने १७७२ में इसका नाम "मेराइन ऐसिड एयर" रक्खा। हम इसे अब हाइड्रोजन क्लोराइड, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड या नमक का तेज़ाब कहते हैं।

लवण रोटिका (सॉल्ट केक) या Na_2SO_4, के व्यापार में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गौण पदार्थ है। प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार हैं—

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \quad \dots (१)$$

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl \quad \dots (२)$$

जब से सोडा के व्यापार के लिये विद्युत् विच्छेदन विधि या अमोनिया सोडा विधि चली है, लीब्लांक विधि का प्रचार कम हो गया है।

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड व्यापारिक मात्रा में तैयार करने के लिये भी ऊपर दी गयी दोनों प्रतिक्रियाओं का उपयोग किया जाता है। पहली प्रतिक्रिया नीचे तापक्रम पर होती है। मोटे लोहे के बने छिछले कड़ाहे में साधारण नमक भरा जाता है। एक नल द्वारा इसमें सलफ्यूरिक ऐसिड की मात्रा इस

छिलके में मिलाया जाता है कि प्रतिक्रिया द्वारा सब नमक सामान्य सोडियम सल्फेट में परिणत हो जाय। चिमनी मार्ग से निकली हुई गैसों द्वारा यह कड़ाहा गरम किया जाता है। इस स्थल पर प्रतिक्रिया में केवल सोडियम ऐसिड सल्फेट, $NaHSO_4$, ही बनता है। जो ऐसिड बना उसकी वाष्पें एक नल द्वारा पानी के हौज में पहुँचाई जाती हैं जहाँ हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड विलयन तैयार होता है।

अब जो शेष मिश्रण सोडियम ऐसिड सल्फेट और नमक का रहा, उसे फड़ुहे से खोद और खुरच कर एक विशेष भट्ठी (Muffle) में रखते हैं। यहाँ तापक्रम ५००° से ऊपर रक्खा जाता है। इस स्थल पर सामान्य सोडियम सल्फेट बनता है और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड नल द्वारा पानी में शोषण के लिये विशेष शोषक स्तम्भों में भेजा जाता है। इन स्तम्भों में ऊपर से नीचे की ओर पानी बरसता रहता है। ऐसिड वाष्पें इस पानी में घुल कर संतृप्त विलयन देती हैं। कुछ कारखानों में शोषण के लिये अन्य विधान भी हैं। कहीं कहीं ५० से ६० तक ग्राहक पात्रों की एक शृंखला होती है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस एक सिरे से भीतर घुसती है, और दूरस्थ दूसरे सिरे से पानी भीतर प्रविष्ट होता है। इस प्रकार लगभग समस्त गैस का पानी में शोषण हो जाता है, और जितना यथा संभव कड़ा सान्द्र तैयार होता है।

व्यापार के सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में बहुधा ३२ प्रतिशत हाइड्रोजन क्लोराइड होता है।

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड तैयार करने की अन्य विधियां—(१) प्रयोगशाला में यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस तैयार करनी हो तो एक पलिघ (फ्लास्क) में सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड लो। थिसिलफनेल द्वारा इसमें सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ने पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस वाहक नली द्वारा निकलेगी।

(२) फासफोरस त्रिक्लोराइड के उदविश्लेषण से भी हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनता है—

$$PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 2HCl$$

(३) फासफोरस ऑक्सिक्लोराइड और पानी के योग से भी यह ऐसिड बनता है—

$$POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl$$

ऐसिड के गुण—हाइड्रोजन क्लोराइड नीरंग गैस है जो हवा में धूम देता है। यह धूम पानी और ऐसिड वाष्प के योग से बनता है। पानी की अपेक्षा पानी में ऐसिड का विलयन कम वाष्पवान् है, इसीलिये ऐसिड और पानी की वाष्पों के योग के यह धूम बनता है।

इस ऐसिड गैस में तीक्ष्ण गन्ध और खट्टा स्वाद होता है। यह गैस विषैली है, पर क्लोरीन की अपेक्षा बहुत कम। इसका सान्द्र विलयन भी विषैला और त्वचा के प्रति घातक है। पर ऐसिड के हलके विलयन हानि नहीं पहुँचाते। आमाशय के रसों में ०·४ प्रतिशत हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का विलयन सदा विद्यमान रहता है)

हाइड्रोजन क्लोराइड गैस हवा की अपेक्षा १·२६ गुना भारी है। दाब के भीतर ठंढा करके यह गैस द्रवीभूत भी की जा सकती है। द्रव का क्वथनांक –८५° है।

यह गैस पानी में बहुत विलेय है। साधारण सान्द्र ऐसिड (३२%) का घनत्व १·१६ है। यह १ आयतन जल में १५° पर [illegible] आयतन गैस का विलयन है। धूमवान् हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की सान्द्रता ३९·१ प्रतिशत है, इसका घनत्व १·२०० है। इसके कुछ विलयनों का घनत्व नीचे दिया जाता है (तापक्रम १५°)—

घनत्व	सान्द्रता HCl प्रतिशत	घनत्व	सान्द्रता HCl प्रतिशत
१·०४९१	१०	१·१४९०	२६.३५
१·०७८४	१५·८४	१·१६६६	३३·३६
१·१०१४	२०·२६	१·१९०१	३७·२३
१·१२७१	२५·१८	१.२००२	३९·१५

यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के सान्द्र विलयन को गरम करें तो वाष्प में हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पानी के अनुपात की संख्या विलयन के अनुपात की संख्या से अधिक होगी। अतः विलयन गरम करने पर धीरे धीरे अपेक्षतः कम सान्द्र पड़ता जायगा। जब विलयन में केवल २०·२४ प्रतिशत हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड रह जायगा, तो फिर और गरम करने पर ऐसिड की यह प्रतिशतता कम न हो पावेगी। इसका अभिप्राय यह है, कि ऐसिड और पानी का जो अनुपात विलयन में है, वही अनुपात इस समय वाष्प में भी है।

इसी प्रकार यदि हलके विलयन को गरम किया जाय, वाष्प में पानी की मात्रा अधिक होगी, और विलयन में ऐसिड की प्रतिशतता धीरे धीरे बढ़ती जायगी। इसी समय भी जब ऐसिड की प्रतिशतता २०.२४ आजाये, तो विलयन को और गरम करके यह प्रतिशतता अब बढ़ायी नहीं जा सकती है। २०.२४ प्रतिशतता का मिश्रण ११०° पर उबलता है। इसे **स्थिर क्वथनांक** का मिश्रण या समक्वाथी मिश्रण कहते हैं।

दाब बढ़ाने पर स्थिर क्वथनांक मिश्रण में ऐसिड का अनुपात कुछ कम हो जाता है जैसा कि निम्न अंकों से स्पष्ट है—

दाब (मि० मी०)	५०	७००	७६०	८००	१८००
स्थिर क्वथ० मिश्रण में ऐसिड की प्रतिशतता	२३.२	२०.४	२०.२४	२०.२	१८.७

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड प्रबल अम्ल है। N/१० विलयन में यह ९५ के प्रतिशत के लगभग आयनों में विभाजित होता है। यह धातु से प्रतिक्रिया करके क्लोराइड देता है। लगभग प्रत्येक धातु गरम करने पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से प्रभावित हो जाती है। इस ऐसिड का ठंढा विलयन ही अनेक धातुओं के साथ प्रतिक्रिया करता है। सोना, चांदी, पारा और प्लैटिनम समूह के तत्वों पर इसका असर नहीं होता। ताँबे पर असर हवा की उपस्थिति में ही होता है। अधिकतर निम्नतम संयोज्यता वाले यौगिक ही धातु और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से बनते हैं, और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow \quad (\text{न कि } FeCl_3)$$

ऑक्साइड या कार्बोनेटों के योग से भी यह ऐसिड क्लोराइड देता है—

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

अधिकांश सलफाइडों के साथ यह हाइड्रोजन सलफाइड मुक्त कर देता है—

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

इसी प्रकार सलफाइटों के योग से गन्धक द्विऑक्साइड देता है—

$$CaSO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + SO_2$$

उपचायक पदार्थों के साथ यह ऐसिड क्लोरीन गैस देता है। इन प्रतिक्रियाओं का उल्लेख क्लोरीन बनाने में किया जा चुका है—

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2 \uparrow$$

जैसे

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

क्लोराइड—हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के लवणों को क्लोराइड कहते हैं। ये धातु और क्लोरीन के योग से, अथवा हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और ऑक्साइड, अथवा हाइड्रौक्साइड अथवा कार्बोनेटों के योग से बहुधा बनाये जाते हैं।

अधिकांश क्लोराइड पानी में विलेय हैं। केवल Hg_2Cl_2, Cu_2Cl_2, $AgCl$, $TlCl$ और $AuCl$ पानी में विलेय हैं। ये भारी धातुओं के एक-संयोज्यता वाले क्लोराइड हैं। लेड क्लोराइड और पैलेडस क्लोराइड सापेक्षतः कम विलेय हैं। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड की उपस्थिति में यह विलेयता और कम हो जाती है।

चाँदी, सोने और प्लैटिनम के क्लोराइडों को छोड़ कर शेष लगभग सभी धातुओं के क्लोराइड गरम करने पर भी स्थायी रहते हैं—

$$2AuCl_3 \rightarrow 2Au + 3Cl_2$$

कुछ धातुओं के क्लोराइड पानी के साथ विभक्त होकर ऑक्सिक्लोराइड देते हैं। इनमें से वंग, एंटीमनी और बिसमथ के उल्लेखनीय हैं—

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

मरक्यूरिक क्लोराइड को छोड़ कर लगभग सभी क्लोराइड सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किये जाने पर सलफेट और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड देते हैं।

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl \uparrow$$

(अविलेय रजत क्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया कम होती है)।

नाइट्रिक ऐसिड के योग से क्लोराइड बहुधा नाइट्रेटों में भी परिणत हो जाते हैं, और अस क्लोराइड-इक भी हो जाते हैं—

$$2FeCl_2 + 2HNO_3 + 2HCl = 2FeCl_3 + 2H_2O + 2NO_2$$

$$ZnCl_2 + 2HNO_3 \rightleftharpoons Zn(NO_3)_2 + 2HCl$$

सभी विलेय क्लोराइडों के विलयन सिलवर नाइट्रेट के साथ सिलवर क्लोराइड का सफेद अवक्षेप देते हैं जो नाइट्रिक ऐसिड में अविलेय पर अमोनिया के विलयन में विलेय है—

$$KCl + AgNO_3 = AgCl \downarrow + KNO_3$$
$$AgCl \downarrow + 2NH_4OH = Ag(NH_3)_2 Cl + 2H_2O$$

क्लोराइड पोटैसियम द्विक्रोमेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किये जाने पर क्रोमिल क्लोराइड की लाल वाष्पें देते हैं—

$$4KCl + K_2Cr_2O_7 + 6H_2SO_4 = 6KHSO_4 + 3H_2O + 2CrO_2Cl_2$$

क्लोरीन के ऑक्साइड—क्लोरीन के साधारणतः ६ ऑक्साइड ज्ञात हैं पर इनमें से क्लोरीन द्विऑक्साइड ही अधिक आसानी से मिलता है।

		ऑक्सि-ऐसिड
क्लोरीन एकौक्साइड	Cl_2O	हाइपोक्लोरस $HOCl$
क्लोरीन द्विऑक्साइड	ClO_2	क्लोरस + क्लोरिक $HClO_2 + HClO_3$
क्लोरीन त्रिऑक्साइड	ClO_3	—
क्लोरीन षट् ऑक्साइड	Cl_2O_6	—
क्लोरीन समौक्साइड	Cl_2O_7	परक्लोरिक $HClO_4$
क्लोरीन चतुःऑक्साइड	$(ClO_4)_x$	—

क्लोरीन ऑक्साइडों के ये नाम कुछ अनियमित हैं।

क्लोरीन एकौक्साइड, Cl_2O—(१) सान्द्र हाइपोक्लोरस ऐसिड को क्षीण दाब में स्रवित करके यह बनाया जा सकता है—

$$2HOCl \rightleftharpoons Cl_2O + H_2O$$

(२) पारे के पीले अवक्षिप्त ऑक्साइड को ३००°–४००° तक गरम कर लिया जाय और फिर इसे ठंढा करके ठंढी नली में क्लोरीन गैस के संपर्क में लाया जाय, तो क्लोरीन एकौक्साइड बनेगा—

$$2HgO + 2Cl_2 = HgO.HgCl_2 + Cl_2O$$

हिमीकरण मिश्रण में रख कर यह एकौक्साइड द्रवीभूत किया जा सकता है। नारंगी रंग के द्रव का क्वथनांक ३·८° है। गैस अवस्था में इसका रंग भूरा-पीला होता है। यह गैस काफ़ी भारी है।

गरम करने पर क्लोरीन एकौक्साइड आसानी से विस्फुटित होता है। विस्फोट पर २ आयतन क्लोरीन और १ आयतन ऑक्सीजन निकलता है—

$$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$$

यह पानी के योग से नारंगी रंग का हाइपोक्लोरस ऐसिड विलयन देता है—

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO$$

अतः इसे हाइपोक्लोरस ऐसिड का एनहाइड्राइड (अनुद) मानना चाहिये।

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से क्लोरीन एकौक्साइड क्लोरीन देता है—

$$2HCl + Cl_2O = H_2O + 2Cl_2$$

क्लोरीन द्विऑक्साइड, ClO_2 —सन् १८१५ में डेवी (Davy) ने इसे सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट के योग से तैयार किया था। प्रतिक्रिया में पहले तो क्लोरिक ऐसिड बनता है, जो बाद को परक्लोरिक ऐसिड और क्लोरीन द्विऑक्साइड देता है—

$$KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_3$$
$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

इस गैस को इकट्ठा करने का कभी प्रयत्न नहीं करना चाहिये। एक परखनली से अधिक आयतन की बनानी भी नहीं चाहिये, क्योंकि थोड़ी सी ही गरमी से यह गैस प्रबल विस्फोट देती है।

विस्फोट होने पर इस गैस के दो आयतन से तीन आयतन गैस का मिश्रण बनता है,जिसमें दो आयतन ऑक्सीजन और एक आयतन क्लोरीन होते हैं—

$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$$

एक गिलास पानी में थोड़ा सा पोटैसियम क्लोरेट लो, और पानी में दो तीन फॉसफोरस के छोटे छोटे टुकडे छोड़ दो। थिसेलफनेल की सहायता से पोटैसियम क्लोरेट के ठीक ऊपर सावधानी से २-३ c.c. सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ो। क्लोरीन द्विऑक्साइड गैस बनेगी। इसके बुदबुदे जैसे ही फॉसफोरस के संपर्क में आयेंगे, प्रकाश की चिनगारी निकलेगी। यह हलके विस्फोट निरापद हैं।

क्लोरीन द्विऑक्साइड भूरे-हरे रंग की गैस है। इसकी गन्ध क्लोरीन की गन्ध से मिलती जुलती है। ०° तक ठंढी की जाने पर यह द्रव हो जाती है। द्रव द्विऑक्साइड का क्वथनांक ९° है। ५०° तक गरम किये जाने पर इसमें विस्फोट होता है।

यह द्विऑक्साइड प्रबल उपचायक है। शक्कर इसके संपर्क पर जल उठती है। शक्कर और पोटैसियम क्लोरेट के मिश्रण पर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड (१ बूँद) डालने पर आग निकलती है।

क्लोरीन द्विऑक्साइड पानी में घुल कर क्लोरस और क्लोरिक ऐसिड दोनों देता है—

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

अतः यह दोनों ऐसिडों के मिश्रण का अनुद है।

क्षारों के विलयन के योग से यह क्लोराइट और क्लोरेट देता है—

$$2ClO_2 + 2NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

क्लोरीन त्रिऑक्साइड, ClO_3 और षट्ऑक्साइड, Cl_2O_6—क्लोरीन द्विऑक्साइड और ओज़ोन की ०° पर प्रतिक्रिया से क्लोरीन त्रिऑक्साइड बनता है। यह लाल रंग का द्रव है जिसका द्रवणांक −१° है। घनत्व १·६५।

क्लोरीन द्विऑक्साइड को प्रकाश में रखने पर भी त्रिऑक्साइड बनता है। द्रव ऑक्साइड का सूत्र Cl_2O_6 है, पर गैस का वाष्प घनत्व ClO_3 के अधिक अनुकूल है।

पानी के योग से यह ऑक्साइड क्लोरिक और परक्लोरिक ऐसिड देता है—

$$Cl_2O_6 + H_2O = 2HClO_3 = HClO_3 + HClO_4$$

क्लोरीन सप्तौक्साइड, Cl_2O_7—फॉसफोरस पंचौक्साइड और परक्लोरिक ऐसिड के योग से यह बनता है जैसा कि माइकेल (Michael) और कोन (Conn) ने सन् १६०० में देखा था।

$$2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3$$

क्लोरोसलफोनिक ऐसिड और पोटैसियम परक्लोरेट की प्रतिक्रिया से भी यह बनता है।

$$ClSO_3H + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

$$2KClO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + Cl_2O_7$$

$$ClSO_3H + 2KClO_4 = K_2SO_4 + HCl + Cl_2O_7$$

यह नीरंग तेल सा द्रव है। यह अस्थायी है, और विस्फोट के साथ विभक्त होता है। शून्य में स्रवण करके यह शुद्ध रूप में मिल सकता है। पानी के साथ यह परक्लोरिक ऐसिड बनाता है—

$$H_2O + Cl_2O_7 = 2HClO_4$$

काग़ज़, लकड़ी या गन्धक पर इसे डाल दें तो विस्फोट नहीं होता। इस बात में यह द्विऑक्साइड से भिन्न है।

क्लोरीन चतुः ऑक्साइड, $(ClO_4)x$—ईथर में रजत परक्लोरेट और आयोडीन की प्रतिक्रिया से यह संभवतः बनता है—

$$2AgClO_4 + I_2 = 2AgI + (ClO_4)_2$$

यह शुद्ध रूप में नहीं प्राप्त किया जा सका।

क्लोरीन के ऑक्सिऐसिड—क्लोरीन के चार ऑक्सिऐसिड प्रसिद्ध हैं—

हाइपोक्लोरस ऐसिड	$HOCl$
क्लोरस ऐसिड	$HClO_2$
क्लोरिक ऐसिड	$HClO_3$
परक्लोरिक ऐसिड	$HClO_4$

हाइपोक्लोरस ऐसिड, $HClO$—यह ऐसिड केवल विलयन में पाया जाता है। क्लोरीन-जल में भी यह थोड़ा सा विद्यमान रहता है—

$$H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

क्लोरीन जल को मरक्यूरिक ऑक्साइड (पीले अवक्षिप्त) के साथ हिलाने पर भी यह विलयन में मिलता है—

$$2Cl_2 + HgO + H_2O = HgCl_2 + 2HOCl$$

विलयन में से स्रवित करने पर इसका अनुद, Cl_2O, मिलता है जिसका उल्लेख पीछे किया जा चुका है। यह अनुद पानी के योग से फिर हाइपोक्लोरस ऐसिड देता है—

$$Cl_2O + H_2O = 2HOCl$$

हाइपोक्लोरस ऐसिड विरंजन चूर्ण, $CaOCl_2$, द्वारा आसानी से बन सकता है। विरंजन चूर्ण पानी में घुल कर कैलसियम क्लोराइड और हाइपोक्लोराइट देता है—

$$2CaOCl_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2$$

इसके विलयन में ५ % नाइट्रिक ऐसिड की यदि गणित मात्रा धीरे धीरे डालें, और विलयन को टारते जावें, तो हाइपोक्लोरस ऐसिड मुक्त हो जावेगा।

$$Ca(OCl)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2HOCl$$

हाइपोक्लोरस ऐसिड का विलयन पीले रंग का होता है। इसमें क्लोरीन की सी गन्ध होती है। यह कीटाणुनाशक है। यह उपचायक पदार्थ है। इसके लवण हाइपोक्लोराइट कहलाते हैं। कास्टिक सोडा के हलके

ठंढे विलयन में क्लोरीन प्रवाहित करने पर सोडियम क्लोराइड और सोडियम हाइपोक्लोराइट का मिश्रण मिलता है—

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O$$

यह विलयन गरम करके गाढ़ा नहीं किया जा सकता क्योंकि ऐसा करने पर यह क्लोरेट देता है।

$$3NaOCl = NaClO_3 + 2NaCl$$

सोडियम हाइपोक्लोराइट के हल्के विलयन आज कल सोडियम क्लोराइड विलयन के विद्युत् विच्छेदन द्वारा तैयार किये जाते हैं—

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$NaOH \xleftarrow{H_2O} Na \leftarrow Na^+ \qquad Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2$$

विद्युत विच्छेदन द्वारा कास्टिक सोडा और क्लोरीन दोनों बनते हैं, और ये परस्पर प्रतिकृत होकर सोडियम हाइपोक्लोराइट देते हैं। इस विधि से २% से अधिक सान्द्रता का हाइपोक्लोराइट विलयन नहीं बनाया जा सकता।

कृत्रिम रेशम बनाने के लिये लकड़ी की जो लुगदी तैयार की जाती है उसे नीरंग करने में सोडियम हाइपोक्लोराइट का उपयोग किया जाता है।

हाइपोक्लोराइट के विलयन गरम करने पर सोडियम क्लोरेट और सोडियम क्लोराइड में विभक्त हो जाते हैं—

$$3NaOCl = NaClO_3 + 2NaCl$$

हाइपोक्लोराइट भी उपचायक पदार्थ हैं। ये सीस लवणों को लेड परौक्साइड में परिणत कर देते हैं—

$$Pb(NO_3)_2 + NaOCl + H_2O = PbO_2 + 2HNO_3 + NaCl$$

ये आर्सेनाइट को आर्सेनेट में उपचित करते हैं—

$$Na_3AsO_3 + NaOCl = Na_3AsO_4 + NaCl$$

हाइड्रोक्लोरिक एसिड के योग से ये क्लोरीन देते हैं —

$$NaOCl + 2HCl = NaCl + H_2O + Cl_2$$

पोटैसियम आयोडाइड के आम्ल विलयन में से ये आयोडीन मुक्त कराते हैं—

$$NaOCl + 2HCl + 2KI = NaCl + 2KCl + H_2O + I_2$$

अमोनिया के साथ ये क्लोरेमिन, NH_2Cl, देते हैं—

$$NH_3 + NaOCl + HCl = NH_2Cl + NaCl + H_2O$$

विरंजन चूर्ण, या ब्लीचिंग पाउडर (रङ्ग विनाशक चूर्ण), $CaOCl_2$ —बुझे हुये चूने और क्लोरीन के योग से यह विरंजन चूर्ण तैयार होता है—

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

प्रतिक्रिया में जो पानी बनता है, वह भी चूर्ण में शोषित रहता है।

चित्र १२७—विरंजन चूर्ण बनाना

व्यापारिक मात्रा में बिरंजन-चूर्ण बनाने की विधि इस प्रकार है। कंक-रीट पत्थर की मेहराबदार मीनार बनाते हैं। इस मीनार में थोड़ी थोड़ी ऊँचाई पर छतें होती हैं। मीनार की ऊपरी मंजिल के फर्श पर बुझा चूना बिछा होता है। ऐसा प्रबन्ध होता है कि यह चूना मशीन द्वारा क्लोरीन का शोषण करता हुआ क्रमशः नीचे के फर्श पर लाया जाता है। क्लोरीन नीचे से ऊपर को मीनार में चढ़ता है। सब से निचले फर्श पर जब तक चूना आ पाता है, यह पूर्णतः विरंजन-चूर्ण बन जाता है।

किसी किसी कारखाने में सीसे के बने बन्द कोष्ठों में विरंजन चूर्ण तैयार किया जाता है। कोष्ठ में हलका क्लोरीन प्रविष्ट कराते हैं। पहले तो

तेजी से क्लोरीन का शोषण होता है पर बाद को प्रतिक्रिया धीमी पड़ जाती है। लकड़ी के फड़ुहे से चूने को अब उलट पुलट देते हैं, और फिर कुछ देर क्लोरीन का शोषण होने देते हैं। १२-१८ घंटे में चूना अपनी शक्तिभर क्लोरीन शोषण कर लेता है। बहुधा इस विधि से तैयार किये गये विरंजन चूर्ण में ३५ प्रतिशत के लगभग क्लोरीन होता है ($CaOCl_2 + H_2O$ में ४६ प्रतिशत क्लोरीन होना चाहिये)। थोड़ा सा चूना मुक्त रूप में भी रहता है।

विरञ्जन चूर्ण का संगठन—विरंजन चूर्ण का संगठन संदिग्ध है। बहुत दिनों हुये, इसे चूने, CaO, का क्लोराइड, $CaOCl_2$, मानते थे। सन् १८३५ में बैलर्ड (Balard) ने यह विचार प्रस्तुत किया कि यह चूर्ण कैलसियम हाइपोक्लोराइट और कैलसियम क्लोराइड का समतुल्य मिश्रण है—

$$[CaCl_2 + Ca(OCl)_2] \rightarrow 2CaOCl_2$$

बाज़ार के विरंजन चूर्ण में कुछ न कुछ मुक्त चूना अवश्य होता है। इस आधार पर स्टाल्शिमट (Stahlschmidt) ने इसका सूत्र Ca (OH)-(OCl) माना—

$$3Ca\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2Cl_2 = 2Ca\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OCl\end{matrix} + CaCl_2 + 2H_2O$$

बाद को यह देखा गया कि विरंजन-चूर्ण में मुक्त चूना, CaO, होना आवश्यक नहीं है। मुक्त चूना तो इसलिये रह जाता है कि कठोर पपड़ी के भीतर कहीं कहीं पर क्लोरीन का प्रवेश नहीं हो पाता। संभवतः वास्तविक प्रतिक्रिया निम्न हो—

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = [CaOCl_2 + H_2O]$$

बैलर्ड के सूत्र, $CaCl_2 + Ca(OCl)_2$, के अनुसार विरंजन चूर्ण में पहले से ही मुक्त क्लोराइड आयन काफी होनी चाहिये। पर यदि विरंजन चूर्ण में धीरे धीरे थोड़ा थोड़ा पानी डालें, और देखें कि पानी में कितनी क्लोराइड आयन आयी, तो पता चलता है कि मूल विरंजन चूर्ण में क्लोराइड आयन बहुत ही कम है। यही नहीं, यदि विरंजन चूर्ण को एलकोहल के साथ खलभलाया जाय, तो इसमें बहुत कम ही कैलसियम क्लोराइड घुला मिलता है (कैलसियम क्लोराइड एलकोहल में विलेय है)। इससे भी स्पष्ट है कि बैलर्ड का सूत्र ठीक नहीं है (विरंजन चूर्ण में कैलसियम क्लोराइड नहीं है)।

औडलिंग (Odling) का सूत्र अधिक ठीक जँचता है। इस सूत्र में विरंजन चूर्ण को एक मिश्रित लवण, $Ca\begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix}$ माना गया है—

$$Ca\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} OHCl \\ + \\ HCl \end{matrix} \rightarrow Ca\begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix}$$

अर्थात् यह कैलसियम क्लोरोहाइपोक्लोराइट है, अर्थात् एक ही अणु का आधा भाग हाइपोक्लोरस ऐसिड का कैलसियम लवण, और शेष आधा हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड का कैलसियम लवण है।

स्टालश्मिट के सूत्र, Ca (OH) (OCl), में कठिनाई यह है, कि इस सूत्र के आधार पर विरंजन चूर्ण में अधिक से अधिक ३३ प्रतिशत क्लोरीन हो सकता है, पर वस्तुतः ४८·७४ प्रतिशत तक प्राप्य क्लोरीन वाला विरंजन-चूर्ण तैयार किया जा चुका है।

सन् १८३३ में ओ'शीआ (O'shea) ने वेलर्ड, स्टालश्मिट और औडलिंग के सूत्रों की निम्न प्रकार मीमांसा की। उसने पहले विरंजन चूर्ण में से एलकोहल की सहायता से मुक्त कैलसियम क्लोराइड दूर कर दिया। अब जो चूर्ण बचा उसमें उसने (१) पूर्ण चूना, CaO ; (२) पूर्ण क्लोरीन, और (३) हाइपोक्लोराइट के सूत्र में क्लोरीन, इन तीनों मात्राओं को मालूम किया। उसे निम्न निष्पत्तियाँ मिलीं—

$$\frac{\text{चूना}}{\text{पूर्ण क्लोरीन}} = \frac{1}{2} : \frac{\text{चूना}}{\text{हाइपोक्लोराइट क्लोरीन}} = \frac{1}{1}$$

$$\frac{\text{हाइपोक्लोराइट क्लोरीन}}{\text{पूर्ण क्लोरीन}} = \frac{1}{2}$$

ये निष्पत्तियाँ केवल औडलिंग सूत्र के अनुसार ठीक ठहरती हैं। अन्यों के अनुसार नहीं।

विरंजन चूर्ण के गुण—यह श्वेत ठोस पदार्थ है जिसमें क्लोरीन की सी गन्ध है। यह ठंडे पानी में विलेय है, पर चूने की तलछट बिना घुली रह जाती है। इसके विलयन को उबाला जाय तो कैलसियम क्लोरेट और कैलसियम क्लोराइड बनता है—

$$6CaOCl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2$$

ऐसिड के योग होने पर विरंजन चूर्ण क्लोरीन देता है—

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + Cl_2 \uparrow$$

वायु के कार्बन द्विऑक्साइड के योग से भी यह क्लोरीन मुक्त करता है—

$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2 \uparrow$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है जैसा कि निम्न निष्पत्तियों से स्पष्ट है—

$$CaOCl_2 \equiv O \equiv 2Cl$$

इसका एक अणु उपचयन प्रतिक्रियाओं में १ ऑक्सीजन (भार = १६) देता है, जो २ क्लोरीन परमाणुओं (भार ७१) के बराबर है।

यदि विरंजन चूर्ण को पोटैसियम आयोडाइड विलयन में (ऐसीटिक ऐसिड की उपस्थिति में) छोड़ा जाय तो आयोडीन मुक्त होगा—

$$CaOCl_2 + 2KI + 2CH_3COOH = CaCl_2 + 2CH_3COOK + H_2O + I_2$$

प्रतिक्रिया में जो आयोडीन मुक्त होता है उसका अनुमापन हाइपो के विलयन से किया जा सकता है—

$$CaOCl_2 \equiv 2Cl \equiv 2I$$

इसके आधार पर विरंजन चूर्ण का "प्राप्य-क्लोरीन" मालूम किया जा सकता है। "प्राप्य-क्लोरीन" का अर्थ यह है कि अमुक चूर्ण में से कितने प्रतिशत उपचायक ऑक्सीजन अथवा क्लोरीन प्राप्त हो सकता है।

विरंजन या रंग उड़ाना—रुई में जो सेल्यूलोज़ है वह काफी स्थायी यौगिक है। इसके रंग को हम विरंजन चूर्ण या हाइपोक्लोराइटों से साफ़ कर सकते हैं। पर ऊन या रेशम में प्रोटीन, ऐमिनो ऐसिड आदि अन्य यौगिक भी होते हैं जिन पर हाइपोक्लोराइटों का घातक प्रभाव पड़ता है अतः इनका रंग सल्फ्यूरस ऐसिड या सोडियम हाइड्रोसल्फाइट से उड़ाया जाता है। ये रंग का अपचयन करते हैं। (हाइपोक्लोराइट रंगों को उपचयन द्वारा उड़ाता है)। ऊन का रंग हलके सोडियम परौक्साइड के विलयन से भी उड़ा सकते हैं। यह उपचयन प्रतिक्रिया है। हाथी दाँत की सफाई, हाइड्रोजन परौक्साइड से की जाती है।

क्लोरस ऐसिड, $HClO_2$, और क्लोराइट—क्लोरीन द्विऑक्साइड पानी में घुल कर पीला विलयन देता है, पर विलयन आम्ल नहीं होता। मुक्त अवस्था में क्लोरस ऐसिड ज्ञात नहीं है। परन्तु क्लोरीन द्विऑक्साइड

क्षारों के विलयन में घुल कर क्लोरेट और क्लोराइट, इन दो लवणों का मिश्रण, देता है—

$$2NaOH + 2ClO_2 = NaClO_3 + NaClO_2 + H_2O$$

इन दोनों लवणों में से क्लोरेट कम विलेय है, अतः शून्य में सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर विलयन को सुखाने पर पहले तो क्लोरेट के मणिभ पृथक् होते हैं; इन्हें अलग कर लेने पर विलयन में केवल क्लोराइट रह जाता है।

क्लोरीन द्विऑक्साइड पर कास्टिक पोटाश और हाइड्रोजन परौक्साइड की प्रतिक्रिया से भी पोटैसियम क्लोराइट, $KClO_2$, बन सकता है—

$$2KOH + H_2O_2 + 2ClO_2 = 2KClO_2 + O_2 + 2H_2O$$

इस काम के लिये २० ग्राम पोटैसियम क्लोरेट, ७५ ग्राम मणिभीय ऑक्ज़ेलिक ऐसिड, और १० c.c. पानी के मिश्रण को ६०° तक गरम करके क्लोरीन द्विऑक्साइड बनाया जा सकता है—

$$2H_2C_2O_4 + 2KClO_3 = K_2C_2O_4 + 2CO_2 + 2H_2O + 2ClO_2$$

इस गैस को कार्बन द्विऑक्साइड मिला कर हलका कर लेते हैं, जिससे यह विस्फोट न दे।

क्षार तत्वों के क्लोराइटों का स्वाद क्षारीय होता है और ये क्लोराइट वनस्पतियों के रंग को उड़ा देते हैं। इनके विलयनों में रजत या सीसे के नाइट्रेट छोड़ने पर सिलवर क्लोराइट, $AgClO_2$ और लेड क्लोराइट, $Pb(ClO_2)_2$, के पीले मणिभ मिलते हैं। ये विस्फोटक हैं। चोट खाने पर लेड क्लोराइड और शक्कर का मिश्रण ज़ोरों से विस्फुटित होता है। बेरियम क्लोराइट और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से विलयन में क्लोरस ऐसिड मुक्त होता है—

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HClO_2$$

क्लोरिक ऐसिड, $HClO_3$ —यह हाइपोक्लोरस ऐसिड की अपेक्षा अधिक स्थायी है। क्लोरीन जल अथवा हाइपोक्लोरस ऐसिड के विलयन को धूप में रखने पर यह बनता है। यदि पोटैसियम क्लोरेट के विलयन में हाइड्रोफ्लोसिलिसिक ऐसिड डाला जाय, तो अविलेय पोटैसियम फ्लोसिलिकेट, K_2SiF_6, का अवक्षेप आवेगा, और विलयन में क्लोरिक ऐसिड रहेगा, जिसे छान कर पृथक् किया जा सकता है—

$$2KClO_3 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 \downarrow + 2HClO_3$$

स्रस्यन्द (filtrate) को शून्यक डेसिकेटर में उड़ा कर ४० प्रतिशत सान्द्रता तक गाढ़ा किया जा सकता है।

गरम बेराइटा विलयन में क्लोरीन प्रवाहित करने पर बेरियम क्लोराइड और बेरियम क्लोरेट बनते हैं। मणिभीकरण द्वारा मिश्रण में से बेरियम क्लोरेट पृथक् किया जा सकता है—

$$6Ba(OH)_2 + 6Cl_2 = Ba(ClO_3)_2 + 5BaCl_2 + 6H_2O$$

बेरियम क्लोरेट में हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की गणित मात्रा मिलाने पर बेरियम सलफेट अवक्षेप अलग हो जाता है, और विलयन में क्लोरिक ऐसिड रह जाता है, जिसे सान्द्र किया जा सकता है—

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HClO_3$$

क्लोरिक ऐसिड नीरंग विलयन देता है। गरम करने पर यह परक्लोरिक ऐसिड, क्लोरीन परौक्साइड और पानी देता है—

$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

क्लोरिक ऐसिड प्रबल उपचायक है। काग़ज़, या लकड़ी पर यह ऐसिड गिरे तो आग भभक उठती है। यह आयोडीन को आयोडिक ऐसिड में परिणत कर देता है—

$$I_2 + 2HClO_3 = 2HIO_3 + Cl_2$$

क्लोरिक ऐसिड का संगठन निम्न प्रकार का है—

$$H-O-Cl\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}$$ (पंचसंयोज्य क्लोरीन)

अथ ।

$$-O-Cl\begin{matrix} O \\ \\ O\end{matrix}$$

अथवा

$$H\left[\begin{matrix} O & & O \\ \nwarrow & Cl & \nearrow \\ & \downarrow & \\ & O & \end{matrix}\right]$$ अर्थात् $[H]^{+}$ $$\left[\begin{matrix} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:Cl:\ddot{O}: \end{matrix}\right]$$

यह प्रबल अम्ल है और इसका आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

$$HClO_3 \rightleftharpoons H^+ + ClO_3^-$$

इसके लवण क्लोरेट कहलाते हैं। क्लोरेटों के आम्ल विलयन लोहे या ऐल्यूमीनियम के चूर्ण द्वारा अपचित होकर क्लोराइड बन जाते हैं—

$$HClO_3 + 6H = HCl + 3H_2O$$

पोटैसियम क्लोरेट, $KClO_3$—(१) कॉस्टिक पोटाश के सान्द्र गरम विलयन पर क्लोरीन की प्रतिक्रिया से पोटैसियम क्लोरेट बनता है। ५० c.c. पानी में १५ ग्राम कॉस्टिक पोटाश घोलो। इसे गरम करके क्लोरीन से संतृप्त करो। पोटैसियम क्लोरेट ठंढे पानी में कम घुलता है, अतः विलयन को ठंढा करके इसके शुद्ध मणिभ पृथक् किये जा सकते हैं।

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

(२) गरम गरम चूने के दूधिया विलयन में क्लोरीन प्रवाहित करके कैलसियम क्लोरेट, $Ca(ClO_3)_2$, बनाते हैं।

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6H_2O$$

कैलसियम क्लोरेट के विलयन में पोटैसियम क्लोराइड मिलाने पर कम विलेय, पोटैसियम क्लोरेट के रवे पृथक् होने लगते हैं।

(३) व्यापारिक मात्रा में इसे बनाना हो तो पोटैसियम क्लोराइड के सान्द्र विलयन का विद्युत्-विच्छेदन करना चाहिये। एलेक्ट्रोडों की शृंखला प्लैटिनम पत्रों की होती है। ये एलेक्ट्रोड लगभग पास पास होते हैं, जिससे विद्युत्-विच्छेदन द्वारा बने क्लोरीन और कास्टिक पोटाश में प्रतिक्रिया आसानी से हो सके। (पोटैसियम क्लोराइड के विलयन में थोड़ा सा पोटैसियम क्रोमेट मिला देना अच्छा होता है। यह उत्प्रेरक का काम करता है।)

$$\begin{array}{ccc} & KCl & \\ & \nearrow \quad \nwarrow & \\ KOH \leftarrow K \leftarrow K^+ & & Cl^- \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2 \end{array}$$

कैथोड पर ऐनोड पर

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

पोटैसियम क्लोरेट मणिभीय श्वेत पदार्थ है। इसका स्वाद ठंढा और रुचिपूर्ण होता है। गले के विकारों को दूर करने के लिए जो लोजञ्जे बनती हैं, उनमें इसका उपयोग होता है। पर अधिक मात्रा में यह विष है, अतः इसका सेवन अधिक नहीं करना चाहिये। यह ठंडे पानी में कम विलेय है। १०० ग्राम पानी में १५° पर केवल ६ ग्राम घुलता है, पर गरम पानी में ५६.५ ग्राम विलेय है।

पोटैसियम क्लोरेट को गरम करने पर यह पिघलता है और फिर पोटैसियम परक्लोरेट और पोटैसियम क्लोराइड बनते हैं। इनके बनने पर पिघला पदार्थ फिर ठोस पड़ जाता है—

$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$$

अब अधिक गरम करने पर यह परक्लोरेट विभक्त होकर ऑक्सीजन देता है—

$$3KClO_4 = 3KCl + 6O_2$$

पोटैसियम क्लोरेट प्रबल उपचायक है। कोयला, गन्धक, फॉसफोरस आदि पदार्थ इसके साथ मिश्रित होकर विस्फोटक द्रव्य देते हैं।

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से पोटैसियम क्लोरेट क्लोरीन परौक्साइड, ClO_2, देता है जो घातक विस्फोटक है। प्रतिक्रिया में जो ताप उत्पन्न होता है, उससे कड़कड़ाने या चटखने की ध्वनि निकलती है। इस प्रतिक्रिया द्वारा क्लोरेट की पहिचान की जाती है। क्लोरेट को नवजात हाइड्रोजन द्वारा अपचित करने पर क्लोराइड बनता है।

पोटैसियम क्लोरेट हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड को उपचित करके क्लोरीन और क्लोरीन परौक्साइड दोनों गैसों का मिश्रण देता है—

$$2KClO_3 + 4HCl = 2KCl + Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$$

इन दोनों गैसों के मिश्रण का नाम सर हम्फ्री डेवी (Davy) ने "इयूक्लोरीन" (euchlorine) रक्खा था। पोटैसियम क्लोरेट का हलके हाइड्रोक्लोरिक में हलका विलयन गले के बिकारों को दूर करने में उपयोगी है—इसका कुल्ला किया जाता है। इसमें जो मुक्त क्लोरीन रहता है वह कीटाणु-नाशक है।

जो धातु या सलफाइड (मरक्यूरिक, कोबल्ट या निकेल सलफाइड) अम्लराज में घुलते हैं, वे पोटैसियम क्लोरेट और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के विलयन में भी घुल जाते हैं।

नील रंग (इंडिगो) पर यदि पोटैसियम क्लोरेट का आम्ल विलयन डाला जाय, तो रंग उड़ जाता है (नील के उपचयन से आइसेटिन बनता है, जो नीरंग पदार्थ है)। केलिको छपाई में इस प्रतिक्रिया का उपयोग होता है।

परक्लोरिक ऐसिड, $HClO_4$—यह कहा जा चुका है कि पोटैसियम क्लोरेट को ३५०° पर कुछ समय तक गरम करने से पोटैसियम परक्लोरेट बनता है। इस पदार्थ में यदि १० गुना पानी मिला कर उबाल लें, तो शेष बचा पोटैसियम क्लोरेट, और प्रतिक्रिया में बना पोटैसियम क्लोराइट घुल जाता है। पोटैसियम परक्लोरेट की विलेयता बहुत कम है, अतः इसके मणिभ पृथक् हो जाते हैं—

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

पोटैसियम परक्लोरेट को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ क्षीण दाब में स्रवण करने पर ग्राहक पात्र में परक्लोरिक ऐसिड का हाइड्रेट, $HClO_4 . H_2O$ प्राप्त होता है—

$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO + HClO_4 \uparrow$$

इस हाइड्रेट का दुबारा स्रवण करें तो शुद्ध परक्लोरिक ऐसिड, $HClO_4$, मिलता है।

अमोनियम परक्लोरेट को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर गरम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में मिलाने पर परक्लोरिक ऐसिड का विलयन मिलता है—नाइट्रोजन, क्लोरीन और नाइट्रोसिल क्लोराइड गैसें निकलती हैं—

$$NH_4ClO_4 + HCl = NH_4Cl + HClO_4 \quad \times २$$

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O \quad \times ३$$

$$2NH_4Cl + 3Cl_2 = N_2 + 8HCl$$

$$2NH_4ClO_4 + 3HCl + 3HNO_3 = 2HClO_4 + 3NOCl + N_2 + 6H_2O$$

परक्लोरिक ऐसिड नीरंग धूमवान् द्रव है। शुद्ध अवस्था में यह बहुत अस्थायी है (परन्तु क्लोरिक ऐसिड से कम ही)। कुछ दिनों रख छोड़ने पर या गरम किये जाने पर विस्फोट के साथ विभक्त हो जाता है। फ़ॉस्फ़ोरस पंचौक्साइड की प्रतिक्रिया से यह क्लोरीन सप्तौक्साइड, Cl_2O_7, देता है। लकड़ी या कागज़ पर गिर जाय तो आग जलने लगती है।

परक्लोरिक ऐसिड के अनेक हाइड्रेट ज्ञात हैं—

हाइड्रेट	द्रवणांक
$HClO_4 . H_2O$	५०°
$HClO_4 . 2H_2O$	−१७·८°
$2HClO_4 . 5H_2O$	−३०°
$2HClO_4 . 7H_2O$	−४१·४°
$HClO_4 . 3H_2O$ (दो तरह के)	−४३·२° और −३७°

परक्लोरिक ऐसिड धातुओं के योग से हाइड्रोजन और परक्लोरेट देता है—

$$2HClO_4 + Zn = Zn(ClO_4)_2 + H_2$$
$$6HClO_4 + 2Fe = 2Fe(ClO_4)_3 + 3H_2$$

अर्थात् परक्लोरेट नवजात हाइड्रोजन से अपचित नहीं होते हैं।

परक्लोरिक ऐसिड का अपचयन सोडियम हाइड्रोसल्फाइट, $Na_2S_2O_4$, टाइटेनियम क्लोराइड और फेरस हाइड्रौक्साइड (क्षारीय विलयन में) द्वारा ही होता है। इस प्रकार क्लोरिक ऐसिड की अपेक्षा परक्लोरिक ऐसिड निर्बल उपचायक है।

पोटैसियम परक्लोरेट १०० ग्राम पानी में १५° पर १·७ ग्राम ही विलेय है। परन्तु सोडियम परक्लोरेट अधिक विलेय है। अमोनियम, और रूबीडियम और सीज़ियम परक्लोरेट भी कम विलेय हैं। ५०% एलकोहल में तो पोटैसियम परक्लोरेट बिलकुल ही नहीं घुलता। अतः पोटैसियम लवण परक्लोरेट के रूप में अवक्षिप्त किये जा सकते हैं। पोटैसियम लवण में थोड़ा सा एलकोहल और २०% परक्लोरिक ऐसिड विलयन का समान आयतन मिलने पर आसानी से श्वेत रवादार अवक्षेप आता है। पोटैसियम की इस प्रकार पहिचान करते हैं। सोडियम परक्लोरेट से भी पोटैसियम परक्लोरेट का अवक्षेप लाया जा सकता है—

$$KNO_3 + NaClO_4 = KClO_4 \downarrow + NaNO_3$$

अमोनियम और पोटैसियम परक्लोरेटों का उपयोग विस्फोटक-व्यवसाय में बहुत होता है।

क्लोरीन के ऑक्सि यौगिकों का संगठन—

(१) क्लोरीन एकौक्साइड, Cl_2O—इसमें बन्धनों की संख्या = ½ (२४−२०) = २ अतः इसका संगठन निम्न है—

Cl—O—Cl या :Cl:O:Cl:

(२) हाइपोक्लोरस ऐसिड, HClO—इसमें बंधनों की संख्या $= \frac{1}{2}(18-14) = 2$

$$H—O—Cl \quad \text{या} \quad H{:}\ddot{O}{:}\ddot{Cl}{:}$$

(३) क्लोरीन परौक्साइड, ClO_2—इसमें बंधनों की संख्या $= \frac{1}{2}(24-19) = 2\frac{1}{2}$ अतः यह अनुचुम्बकीय है, और इसमें एक एकाकी ऋणाणु है—

$$Cl\begin{matrix} \diagup O \\ \cdot \\ \diagdown O \end{matrix} \left(\text{नकि } Cl \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix} \right) \text{या } {:}\ddot{O}{:}\ddot{Cl}{:}\ddot{O}{:} \text{ या } \overline{O} \leftarrow \overset{+}{\underset{—}{Cl}} \rightarrow \overline{O}$$

(४) क्लोरस ऐसिड, $HClO_2$—इसमें बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}(26-20) = 3$ ।

$$H—O—O—Cl \text{ या } H—O—Cl \rightarrow O, \text{ नकि } H—O—Cl = O$$

$$H{:}\ddot{O}{:}\ddot{O}{:}\ddot{Cl}{:} \quad \text{या} \quad H{:}\ddot{O}{:}\ddot{Cl}{:}\ddot{O}{:}$$

(५) क्लोरिक ऐसिड, $HClO_3$—इसमें बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}(34-26) = 4$

$$H—O—Cl\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}, \text{ न कि } H—O—Cl\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} \text{ या } H—O—Cl\begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$$

अर्थात्

$$\begin{matrix} & {:}\ddot{O}{:} \\ H{:}\ddot{O}{:} & \ddot{Cl}{:} \\ & {:}\ddot{O}{:} \end{matrix}$$

(६) परक्लोरिक ऐसिड, $HClO_4$—इसमें बन्धनों की संख्या $= \frac{1}{2}(42-32) = 5$

$$H—O—Cl\begin{matrix} \nearrow O \\ \rightarrow O \\ \searrow O \end{matrix}, \text{ नकि } H—O—Cl\begin{matrix} \diagup O \\ = O \\ \diagdown O \end{matrix} \text{ या } H—O—Cl\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \quad\quad O \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

अर्थात्

$$\begin{matrix} & {:}\ddot{O}{:} & \\ H{:}\ddot{O}{:} & \ddot{Cl} & {:}\ddot{O}{:} \\ & {:}\ddot{O}{:} & \end{matrix}$$

(२) **ब्रोमकार्नेलाइट,** $MgBr_2 . KBr . 6H_2O$, जो कार्नेलाइट $MgCl_2 . KCl . 6H_2O$ के साथ स्टैसफर्ट में पाया जाता है, पानी में घोल कर ऊँचे स्तंभ से नीचे बहाते हैं, और क्लोरीन गैस नीचे से ऊपर को प्रवाहित करते हैं। दोनों के योग से ब्रोमीन गैस मुक्त होती है जो पानी में घुल जाती है—

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

विलयन में भाप प्रवाहित करके स्रवण करने पर ब्रोमीन अलग कर लिया जाता है।

इस विधि से बनाये गये ब्रोमीन में थोड़ा सा क्लोरीन और कुछ सूक्ष्मांश आयोडीन का भी होता है। यदि पोटैसियम ब्रोमाइड मिला कर ब्रोमीन को फिर स्रवण किया जाय, तो इसका क्लोरीन दूर हो जायगा—

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

यदि मेगनीशियम ब्रोमाइड में आयोडाइड मिला रहा हो, तो इसमें थोड़ा सा तूतिया ($CuSO_4$) और सोडियम सलफाइट मिलाना चाहिये। ऐसा करने पर सब आयोडीन अविलेय क्यूप्रस आयोडाइड के रूप में पृथक् हो जाता है—

$$2CuSO_4 + 2KI + 2NaI = Cu_2I_2 + K_2SO_4 + I_2 + Na_2SO_4$$
$$I_2 + Na_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NaI$$

$$2CuSO_4 + 2KI + Na_2SO_3 + H_2O = Cu_2I_2 + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

(३) **कटुद्रव, बिटर्न (bittern) से ब्रोमीन प्राप्त करना**—कटुद्रव में तब तक क्लोरीन प्रवाहित करते रहते हैं जब तक इसका पीलापन बढ़ता जावे। ऐसा करने से ब्रोमीन मुक्त हो जाता है—

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

इस मिश्रित विलयन को पैराफिन तेल के साथ हिलाते हैं। ब्रोमीन तेल में घुल जाता है, और तेलही सतह पानी पर तैरने लगती है। इसे अलग कर लेते हैं। तेल को अब कास्टिक सोडा विलयन के साथ हिलाया जाता है। ब्रोमीन इस में घुल कर ब्रोमाइड और ब्रोमेट देता है। पैराफिन फिर नीरंग पड़ जाता है, और दुबारा उपयोग में आता है।

$$6NaOH + 3Br_2 = NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2O$$

ब्रोमाइड और ब्रोमेट के विलयन को सुखा डालते हैं और तपा कर ब्रोमेट को ब्रोमाइड बना लेते है।

इस तरह 'कटुद्रव' में से जो पोटैसियम ब्रोमाइड बना, उसे फिर सांद्र सलफ्यूरिक ऐसिड और मैंगनीज द्विऑक्साइड के साथ गरम करते हैं। ऐसा करने पर मुक्त ब्रोमीन प्राप्त होता है।

ब्रोमीन के गुण—ब्रोमीन गहरे लाल रंग का धूमवान् द्रव है। इसका घनत्व ०° पर ३·१८८ और २०° पर ३·११६ है। इसकी गंध बड़ी तीक्ष्ण होती है। इसकी लाल वाष्पें विषैली भी होती हैं। त्वचा पर पड़ने पर यह बहुत बुरे घाव देता है। इसका क्वथनांक ५८·८° है और हिमांक –७·३°। –२५२° पर यह बिलकुल नीरंग हो जाता है। इसका वाष्प घनत्व ८२·५–७६ है, अतः यह बहुधा Br_2 ही है। नीचे के तापक्रमों पर $Br_4 \rightleftharpoons 2Br_2$ साम्य भी अधिक पाया जाता है। १२००° के ऊपर के तापक्रम पर $Br_2 \rightleftharpoons 2Br$ साम्य भी मिलता है। अतः १५७०° पर ३३ प्रतिशत अणु Br होता है।

ब्रोमीन पानी में साधारण तापक्रम पर ३% के लगभग विलेय है। इस प्रकार जो "ब्रोमीन जल" बनता है, उसका प्रयोगशालाओं में काफी उपयोग होता है। ब्रोमीन जल को ठंढा किया जाय तो ठोस ब्रोमीन हाइड्रेट, $Br_2 . 10H_2O$, भी बनता है। $Br_2 . 4H_2O$ हाइड्रेट भी ज्ञात है।

ब्रोमीन ईथर, कार्बन द्विसलफाइड आदि विलायकों में भी विलेय है।

ब्रोमीन बड़ा क्रियावान् द्रव है। प्रतिक्रियाओं में क्लोरीन से मिलता जुलता है। परन्तु हाइड्रोजन के साथ इसका संयोग उतनी प्रबलता से नहीं होता जितना कि क्लोरीन का। हाइड्रोजन और ब्रोमीन के मिश्रण को गरम करने पर हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड बनता है। प्लैटिनम इस प्रतिक्रिया का उत्प्रेरण करता है—

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

यह गन्धक के साथ गन्धक ब्रोमाइड, S_2Br_2, फॉसफोरस के साथ त्रिब्रोमाइड, PBr_3, आर्सेनिक के साथ त्रिब्रोमाइड, $AsBr_3$, वंग के साथ $SnBr_4$ देता है।

ब्रोमीन पानी के साथ तो प्रतिक्रिया नहीं करता, पर यह ब्रोमीन जल अच्छा उपचायक है—

$$H_2O + Br_2 + य = 2HBr + य O$$

यह फेरस लवण को फेरिक लवण में परिणत करता है—

$$FeCl_2 + 2HCl + Br_2 = 2FeCl_3 + 2HBr$$

यह सलफाइड को उपचित करके सलफेट बनाता है—

$$H_2O + Br_2 = 2HBr + O$$

$$Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$$

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$

क्षारों के विलयन में घुल कर ब्रोमीन हाइपोब्रोमाइट (ठंडे तापक्रम पर) और ब्रोमेट (ऊँचे तापक्रम पर) देता है—

$$2NaOH + Br_2 = NaBr + NaOBr + H_2O$$ (ठंडे विलयन में)

$$6NaOH + 3Br_2 = 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$$ (गरम विलयन में)

पोटैसियम और आयोडाइड के विलयन में ब्रोमीन का विलयन मिलाने पर आयोडीन मुक्त होता है—

$$2KI + Br_2 = 2KBr + I_2$$

इस आयोडीन का हाइपो या आर्सीनियस ऑक्साइड से अनुमापन किया जा सकता है। इस प्रकार किसी भी ब्रोमीन विलयन की सान्द्रता मालूम कर सकते हैं।

ब्रोमीन का उपयोग कार्बनिक रसायन में, विशेषतः रंग के व्यवसाय में, काफी होता है।

हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड, HBr—(१) गरम प्लैटिनम पर हाइड्रोजन और ब्रोमीन की वाष्पें प्रवाहित होने पर हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड बनता है—

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 \rightleftharpoons HBr + ११ \text{ बृहद्कैलॉरी}$$ ।

प्रतिक्रिया में विस्फोट नहीं होता जैसा कि हाइड्रोजन-क्लोरीन के योग में। यदि उत्प्रेरक (प्लैटिनम) का उपयोग न किया जाय तो तेज धूप में भी ३००° के नीचे योग नहीं आरंभ होता। प्लैटिनम की उपस्थिति में संयोग २००° पर आरंभ हो जाता है।

(२) पोटैसियम ब्रोमाइड और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड आसानी से नहीं बन सकता, क्योंकि जो ऐसिड बनता है वह सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से ब्रोमीन मुक्त कर देता है—

$$KBr + H_2SO_4 = KHSO_4 + HBr \quad \times 2$$
$$H_2SO_4 + 2HBr = 2H_2O + SO_2 + Br_2$$

$$2KBr + 3H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2H_2O + SO_2 + Br_2$$

पर पोटैसियम ब्रोमाइड और फॉसफोरिक एसिड के योग से हाइड्रोब्रोमिक एसिड बन सकता है—

$$H_3PO_4 + KBr = KH_2PO_4 + HBr$$

(३) हाइड्रोब्रोमिक एसिड बनाने की सबसे सरल विधि ब्रोमीन को लाल फॉसफोरस और पानी के साथ गरम करने की है—

$$P + 5Br + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$$

संभव है कि प्रतिक्रिया में पहले फॉसफोरस त्रि-और पंच-ब्रोमाइड बनते हों जो बाद को पानी के योग से हाइड्रोब्रोमिक एसिड देते हैं—

$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3$$
$$2P + 5Br_2 = 2PBr_5$$
$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$
$$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$$

कॉंच के एक फ्लास्क में १० ग्राम लाल फॉसफोरस और २० c.c. पानी लो और थिसेल फनेल द्वारा २० c.c. ब्रोमीन बूँद बूँद करके छोड़ो। जो गैस निकले, उसे युक्तिनलिका (U-tube) में (जिसमें कांच के टुकड़े और नम लाल फॉसफोरस का चूर्ण हो) होकर प्रवाहित करो। यह लाल फॉसफोरस का चूर्ण एसिड वाष्पों के साथ आयी हुई ब्रोमीन वाष्पों को शोषित कर लेता है। आरंभ में ब्रोमीन की कुछ बूँदों के साथ हरे रंग की ज्वाला सी निकलती है, पर फ्लास्क की सब हवा निकल जाती है, तो प्रतिक्रिया शान्ति के साथ होती है।

(४) ब्रोमीन और बैंज़ीन के योग से भी हाइड्रोब्रोमिक एसिड बनता है—

$$C_6H_6 + 2Br_2 = C_6H_4Br_2 + 2HBr$$

द्विब्रोमोबैंज़ीन

१२ c.c. ब्रोमीन ९० ग्राम बैंज़ीन (शुष्क) में धीरे धीरे मिलाओ (थोड़ा सा एल्यूमीनियम चूर्ण भी बैंज़ीन में मिला दो)। प्रतिक्रिया आरंभ करने के लिये एक बार थोड़ा सा गरम करना आवश्यक है। जब प्रतिक्रिया चलने लगे

तो मिश्रण को ठंढा करो। हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड गैस को दो चुल्लिनलियों में होकर क्रमशः प्रवाहित करो—पहली में लोह ब्रोमाइड हो जो साथ में आयी हुई ब्रोमीन वाष्पों को सोखे, और दूसरी में ऐन्थ्रासीन हो जो साथ में आयी हुई बैंज़ीन वाष्पों को सोखे।

(५) सबसे सुविधाजनक विधि हाइड्रोजन सल्फाइड और ब्रोमीन की प्रतिक्रिया द्वारा है—

$$2H_2S + 2Br_2 = 4HBr + S_2Br_2$$

प्रतिक्रिया में हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के साथ गन्धक ब्रोमाइड बनता है। एक धोने की बोतल ('वाश बौटल') में ब्रोमीन लो। इसके ऊपर पानी (या हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड की) एक तह लो। किप-उपकरण से इसमें हाइड्रोजन सल्फाइड बुदबुदाओ।

इस प्रकार जो हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड गैस मिले उसे लाल-फॉसफोरस और पानी के मिश्रण में होकर फिर प्रवाहित कर लो जिससे साथ में आयी हुई ब्रोमीन वाष्पें दूर हो जायें।

हाइड्रोजन ब्रोमाइड के गुण—इसके भौतिक गुण नीचे दिये जाते हैं—

द्रवणांक −८६°

क्वथनांक −६८·७°

क्वथनांक पर द्रव का घनत्व २·१६

द्रव, ठोस और गैस हाइड्रोजन ब्रोमाइड तीनों ही नीरंग हैं। यह धूमवान् पदार्थ है जो पानी में बहुत विलेय है। इसके संतृप्त विलयन में भार के हिसाब से ६६ प्रतिशत हाइड्रोजन ब्रोमाइड होता है। गरम करने पर इसका विलयन भी स्थिर क्वथनांक का मिश्रण देता है जो १२६° पर उबलता है और जिसमें ४८ प्रतिशत हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड होता है।

रासायनिक गुणों में यह ऐसिड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के समान है। यह धातुओं, ऑक्साइडों और कार्बोनेटों के साथ उसी प्रकार प्रतिक्रिया करता है। प्रतिक्रिया में जो लवण बनते हैं, उन्हें ब्रोमाइड कहते हैं—

$$2HBr + Zn = H_2 \uparrow + ZnBr_2$$

$$MgO + 2HBr = MgBr_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HBr = CaBr_2 + H_2O + CO_2$$

परन्तु हाइड्रोजन ब्रोमाइड हाइड्रोजन क्लोराइड की अपेक्षा अधिक आसानी से उपचित हो जाता है। यहाँ तक कि यह सल्फ्यूरिक ऐसिड द्वारा भी उपचित होता है—

$$H_2SO_4 + 2HBr = 2H_2O + SO_2 + Br_2$$

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ ऐसी प्रतिक्रिया नहीं होती।

मैंगनीज़ डिऑक्साइड, पोटैसियम क्रोमेट, परमैंगनेट, क्लोरेट आदि से तो इसका उपचयन होता ही है—

$$2HBr + O = H_2O + Br_2$$

यह हाइड्रोजन परौक्साइड से भी उपचित होता है। हाइड्रोजन परौक्साइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड को उपचित नहीं करता—

$$H_2O_2 + 2HBr = 2H_2O + Br_2$$

धूप में इस ऐसिड का विलयन हवा के आक्सीजन द्वारा भी उपचित हो जाता है।

हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के विलयन में क्लोरीन प्रवाहित किया जाय तो ब्रोमीन मुक्त हो जाता है—

$$2HBr + Cl_2 = 2HCl + Br_2$$

ब्रोमाइड—हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के लवणों को ब्रोमाइड कहते हैं। यह ऐसिड प्रबल ऐसिड है और इसका आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

$$HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^-$$

इस ऐसिड में जस्ता, लोहा और अन्य अनेक धातुयें घुल कर हाइड्रोजन देती हैं, और ब्रोमाइड बनाती हैं। ऑक्साइड और कार्बोनेट भी इस ऐसिड से प्रतिक्रिया करके ब्रोमाइड देते हैं जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है। बहुत सी धातुयें ब्रोमीन के साथ संयुक्त होकर ब्रोमाइड बनाती हैं। ये सभी ब्रोमाइड पानी में बहुत कुछ विलेय हैं, केवल चाँदी, सीसे और मरक्यूरस पारे के ब्रोमाइड पानी में बहुत कम घुलते हैं। किसी ब्रोमाइड के विलयन में नाइट्रिक ऐसिड और सिलवर नाइट्रेट का विलयन डाला जाय तो सिलवर ब्रोमाइड का पीला अवक्षेप आवेगा—

$$AgNO_3 + KBr = AgBr \downarrow + KNO_3$$

यह अवक्षेप हलके अमोनिया विलयन में विलेय नहीं है (सिलवर क्लोराइड का सफेद अवक्षेप अमोनिया में घुल जाता है)।

सभी ब्रोमाइड सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड और मैंगनीज डिऑक्साइड के साथ गरम करने पर ब्रोमीन गैस देते हैं।

ब्रोमाइड के विलयन पैलेडियम नाइट्रेट के साथ पैलेडियस ब्रोमाइड, $PdBr_2$, का लाल-भूरा अवक्षेप देते हैं।

ब्रोमाइड के विलयन में क्लोरोफॉर्म डालो और फिर इसे क्लोरीन-जल के साथ हिलाओ। जो ब्रोमीन मुक्त होगा वह क्लोरोफॉर्म में घुल कर लाल विलयन देगा।

ब्रोमीन के ऑक्सि-ऐसिड—ब्रोमीन के दो ऑक्साइड, Br_2O, और BrO_2 ज्ञात हैं। इनके अतिरिक्त इसके तीन ऑक्सि-ऐसिड और उनके लवण प्राप्त हैं—

१. हाइपोब्रोमस ऐसिड, $HBrO$—लवण हाइपोब्रोमाइट।
२. ब्रोमस ऐसिड, $HBrO_2$ —लवण ब्रोमाइट।
३. ब्रोमिक ऐसिड, $HBrO_3$ —लवण ब्रोमेट।

परब्रोमिक ऐसिड और परब्रोमेट नहीं ज्ञात हैं।

हाइपोब्रोमस ऐसिड, $HBrO$—मरक्यूरिक ऑक्साइड के ताजे अवक्षेप को ब्रोमीन जल के साथ हिलाया जाय तो हाइपोब्रोमस ऐसिड बनता है।

$$2HgO + 2Br_2 + H_2O = HgBr_2.HgO + 2HBrO$$

इस प्रकार हाइपोब्रोमस ऐसिड का लगभग ६ प्रतिशत विलयन मिलता है। इसे शून्य में ४०° पर स्रवित कर सकते हैं।

यह पीला द्रव है। गरम करने पर ब्रोमीन और ब्रोमिक ऐसिड में विभक्त हो जाता है। यह प्रबल उपचायक पदार्थ है।

हाइपोब्रोमाइट—यदि ठंडे कास्टिक सोडा या कास्टिक पोटाश के विलयन में ब्रोमीन प्रवाहित किया जाय तो अस्थायी हाइपोब्रोमाइट लवण बनते हैं—

$$Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaOBr + H_2O$$

इनका उपयोग उपचायक रसों के रूप में होता है। वे गरम करने पर ब्रोमेट में परिणत हो जाते हैं—

$$3NaOBr = 2NaBr + NaBrO_3$$

सोडियम हाइपोब्रोमाइट के क्षारीय विलयन का उपयोग मूत्र में यूरिया की मात्रा जानने में किया जाता है। यूरिया के योग से यह नाइट्रोजन, कार्बन द्विऑक्साइड, पानी और सोडियम ब्रोमाइड देता है—

$$CO(NH_2)_2 + 3NaOBr = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3NaBr$$

बुझा हुआ चूना ब्रोमीन वाष्प शोषित करके विरंजन चूर्ण के समान कैलसियम लवण, $CaOBr_2$, देता है। इसे यदि हलके नाइट्रिक ऐसिड के साथ स्रवित करें तो हाइपोब्रोमस ऐसिड का जलीय विलयन मिलता है।

ब्रोमस ऐसिड, $HBrO_2$ —ब्रोमीन जल और रजत नाइट्रेट के सान्द्र विलयन के योग से यह बनता है—

$$AgNO_3 + Br_2 + H_2O = HBrO + AgBr + HNO_3$$

$$2AgNO_3 + HBrO + Br_2 + H_2O = HBrO_2 + 2AgBr + 2HNO_3$$

ब्रोमिक ऐसिड, $HBrO_3$—यदि पोटैसियम ब्रोमेट के विलयन में रजत नाइट्रेट छोड़ा जाय तो रजत ब्रोमेट, $AgBrO_3$, का अवक्षेप आता है। इस अवक्षेप को यदि ब्रोमीन-जल में प्रालंबित किया जाय तो अविलेय रजत-ब्रोमाइड और विलेय ब्रोमिक ऐसिड बनता है—

$$5AgBrO_3 + 3Br_2 + 3H_2O = 5AgBr + 6HBrO_3$$

विलयन को छान कर यदि अल्पदबाव पर उड़ाया जाय तो ब्रोमिक ऐसिड का ५ प्रतिशत विलयन मिल सकता है। शून्य में स्रवित करने पर यह सान्द्रता ५० प्रतिशत तक पहुंच सकती है। यदि और गाढ़ा करने का प्रयत्न किया जायगा तो यह विभक्त होकर ब्रोमीन और ऑक्सीजन देने लगेगा—

$$4HBrO_3 = 2H_2O + 2Br_2 + 5O_2$$

ब्रोमिक ऐसिड प्रबल उपचायक द्रव है। यह गन्धक द्विऑक्साइड को सल्फ्यूरिक ऐसिड में परिणत करता है—

$$5SO_2 + 2HBrO_3 + 4H_2O = Br_2 \uparrow + 5H_2SO_4$$

यह हाइड्रोब्रोमिक ऐसिड के साथ ब्रोमीन देता है—

$$5HBr + HBrO_3 = 3H_2O + 3Br_2 \uparrow$$

हाइड्रोजन सल्फाइड के साथ गन्धक देता है—

$$5H_2S + 2HBrO_3 = 6H_2O + 5S + Br_2 \uparrow$$

ब्रोमेट—ब्रोमिक ऐसिड के लवण ब्रोमेट कहलाते हैं। ये क्लोरेटों से मिलते जुलते हैं, और उसी प्रकार की प्रतिक्रियाओं से बनते हैं। यदि गरम सान्द्र क्षारों के विलयन में ब्रोमीन घोला जाय तो जो नारंगी विलयन मिलता है, उसमें ब्रोमाइड और ब्रोमेट दोनों होते हैं—

$$3Br_2 + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

पोटैसियम ब्रोमेट ब्रोमाइड की अपेक्षा बहुत कम विलेय है, अतः मणिभीकरण द्वारा इसके मणिभ पहले अलग किये जा सकते हैं।

यदि पोटैसियम कार्बोनेट के विलयन को क्लोरीन गैस से संतृप्त करें तो पोटैसियम हाइपोक्लोराइट, KClO, बनता है—

$$Cl_2 + K_2CO_3 = KCl + KClO + CO_2$$

अब यदि विलयन में ब्रोमीन वाष्पें प्रवाहित की जायँ तो भी पोटैसियम ब्रोमेट बनेगा—

$$6KClO + Br_2 = 2KBrO_3 + 4KCl + Cl_2 \uparrow$$

यदि पोटैसियम ब्रोमाइड के क्षारीय विलयन में क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय तो भी पोटैसियम ब्रोमेट बनेगा—

$$KBr + 6KOH + 3Cl_2 = KBrO_3 + 6KCl + 3H_2O$$

सान्द्र गरम बेराइटा के विलयन में यदि ब्रोमीन का आधिक्य छोड़ा जाय तो बेरियम ब्रोमेट का अवक्षेप आवेगा—

$$6Ba(OH)_2 + 6Br_2 = Ba(BrO_3)_2 \downarrow + 5BaBr_2 + 6H_2O.$$

बेरियम ब्रोमाइड विलेय है, अतः छानने पर यह तो विलयन में रह जायगा। बेरियम ब्रोमेट के अवक्षेप में हलका सल्फ्यूरिक ऐसिड गणित मात्रा में मिलाया जाय तो ब्रोमिक ऐसिड विलयन में आ जायगा—

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HBrO_3 + BaSO_4 \downarrow$$

अधिकांश ब्रोमेट पानी में कम ही विलेय हैं। गरम करने पर ये तीन प्रकार से विभक्त होते हैं, किन्तु परब्रोमेट किसी अवस्था में नहीं बनता—

(१) पोटैसियम, पारे (अस) और चाँदी के ब्रोमेट गरम करने पर ब्रोमाइड और ऑक्सीजन देते हैं—

$$2KBrO_3 = 2KBr + 3O_2$$
$$2HgBrO_3 = 2HgBr + 3O_2$$

(२) मेगनीशियम, यशद और ऐल्यूमीनियम के ब्रोमेट ऑक्साइड, ब्रोमीन और ऑक्सीजन देते हैं—

$$2Mg(BrO_3)_2 = 2MgO + 2Br_2 + 5O_2$$

(३) सीसे और ताँबे के ब्रोमेट ऑक्साइड और ब्रोमाइड देते हैं—

$$4Cu(BrO_3)_2 = 2CuO + 2CuBr_2 + 11O_2 + 2Br_2$$

ब्रोमीन के ऑक्साइड—ब्रोमीन एकौक्साइड, Br_2O—विशेष विधि से बनाये गये मरक्यूरिक ऑक्साइड पर ब्रोमीन की प्रतिक्रिया से हाइपोब्रोमस ऐसिड के साथ साथ कुछ ब्रोमीन एकौक्साइड भी बनता है—

$$HgO + 2Br_2 = HgBr_2 + Br_2O$$

इस काम के लिये मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयन में ५०° तापक्रम पर बहुत हलका सोडियम हाइड्रौक्साइड का विलयन मिलाना चाहिये। इस प्रकार जो मरक्यूरिक ऑक्साइड का अवक्षेप आता है, वह क्रियावान् है।

ब्रोमीन एकौक्साइड गहरे भूरे रंग की अस्थायी गैस है जो ०° पर भी विभक्त हो जाती है।

ब्रोमीन द्विऑक्साइड, BrO_2—द्रव वायु के तापक्रम पर ओज़ोनोत्पादक में होकर के यदि ब्रोमीन वाष्पों और ऑक्सीजन गैस (आधिक्य में) का मिश्रण प्रवाहित किया जाय, तो ब्रोमीन द्विऑक्साइड बनता है। यह पीले रंग का ठोस पदार्थ है, जो शून्य पर विभाजित होकर ब्रोमीन एकौक्साइड और एक उच्चतर ऑक्साइड देता है—

$$3BrO_2 = Br_2O + BrO_5 \quad (?)$$

ओज़ोन और ब्रोमीन वाष्पों के ०° से नीचे के तापक्रम के योग से $(Br_3O_8)_n$ ऑक्साइड भी मिला है जो बहुत अस्थायी है।

आयोडीन, I

[Iodine]

आयोडीन हैलोजन समूह का अन्तिम तत्व है। सन् १८१२ में पेरिस के कुर्तूआ (Courtois) ने केल्प (समुद्र नरकुलों की राख) से सोडा निकाल लेने के बाद जो मातृद्रव बचा उसे मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम किया। ऐसा करने पर उसने बैंजनी रंग की वाष्पें उठती हुई देखीं। ये वाष्पें ठंढी होने पर एक ऐसे काले पदार्थ में परिणत हो गयीं जिसमें धातु की सी आभा थी। इस पदार्थ का नाम "एक्स-पदार्थ" रक्खा गया। इसकी परीक्षा गे लूज़ाक (Gay Lussac) और डेवी (Davy)

ने लगभग एक ही समय में की। डेवी के प्रयोग के फल ११ दिसम्बर १८१३ को प्रकाशित हुये और गे लूज़ाक के १२ दिसम्बर १८१३ को। इन दोनों ने घोषित किया कि यह "एक्स-पदार्थ" एक नया तत्त्व है जो क्लोरीन के समान गुणों वाला है। बैंजनी रंग की वाष्पों के कारण इसका नाम "आयोडीन" रक्खा गया (ग्रीक भाषा में **आयोडेस** का अर्थ बैंजनी रंग का है)। डेवी और गे लूज़ाक ने यह भी देखा कि आयोडीन और हाइड्रोजन के योग से हाइड्रोआयोडिक ऐसिड भी बनता है जो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के समान है।

आयोडीन बहुधा आयोडाइड के रूप में प्रकृति में विस्तृत पाया जाता है। समुद्र के पानी में यह अधिक से अधिक ०·००१ प्रतिशत तक पाया जाता है। यहाँ से यह समुद्री नरकुलों के शरीर में प्रविष्ट होता है। स्पंज में भी यह "आयोडोस्पंजिन" के रूप में (जो एक कार्बनिक यौगिक है) पाया जाता है। मनुष्यों की चुल्लिका ग्रन्थि (थायरायड) में भी यह आयडो-थायरिन, $C_{11}H_{10}O_3NI_3$, के रूप में पाया जाता है। भोजन में यदि आयोडीन मनुष्य को न मिले, तो घेघा, गण्डमाल आदि रोग हो जाते हैं।

चिली प्रान्त के शोरे (केलीचे) में ०.२ प्रतिशत के लगभग सोडियम आयोडेट होता है। शोरे के मणिभीकरण के बाद जो मातृद्रव बच रहता है उसमें इतना आयोडेट होता है कि प्रति लीटर ३ ग्राम आयोडीन मिल सके। इस आयोडेट से ही अधिकांश आयोडीन तैयार किया जाता है।

नरकुलों की राख से आयोडीन—जैसा कहा जा चुका है, समुद्री नरकुलों की राख से भी आयोडीन तैयार करते हैं। इस राख में ०.५ प्रतिशत आयोडीन पोटैसियम और सोडियम आयोडाइड के रूप में होता है। जो नरकुल गहरे लाल रंग के होते हैं और तूफान आने पर तट की ओर बह आते हैं, उनमें आयोडीन अधिक होता है। जो नरकुल ज्वार भाटे के प्रवाह में नहीं आते उन्हें आयोडीन-समुद्र के पानी से प्राप्त होता है।

नरकुलों को पहले सुखा लिया जाता है, और फिर जलाते हैं। जो राख बचती है उसमें पोटैसियम सलफाइड, पोटैसियम क्लोराइड, सोडियम कार्बोनेट और १ से १·५ प्रतिशत इन धातुओं के आयोडाइड होते हैं। इस राख को "केल्प" कहते हैं।

केल्प का निष्कर्ष पानी से निकाला जाता है। जो विलयन मिला उसे

छान लेते हैं। अब निस्यन्द का मणिभीकरण करते हैं। इस प्रकार पोटैसियम सलफेट, पोटैसियम क्लोराइड और सोडियम क्लोराइड के रवे पृथक् हो जाते हैं। अब जो मातृद्रव बचा उसमें सोडियम और पोटैसियम के आयोडाइड, कुछ ब्रोमाइड, और सलफाइड होते हैं। इस विलयन में पहले सलफ्यूरिक ऐसिड डालते हैं, जिससे सलफाइड विभक्त हो जाता है—

$$Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S \uparrow$$

अब इसमें मैंगनीज द्विऑक्साइड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड डाल कर स्रवण करते हैं। इस प्रकार आयोडीन-वाष्पें उठती हैं जिन्हें मिट्टी या पत्थर के बने पात्रों में जिन्हें उडेल (Udell) कहते हैं ठंढा कर लेते हैं। एक दूसरे से क्रमशः संयुक्त कई उडेल इस काम के लिये पंक्तियों में रक्खे जाते हैं।

चित्र १२८— उडेल द्वारा आयोडीन बनाना

$$2KI + MnO_2 + 3H_2SO_4 = I_2 + 2KHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

पोर्सिलेन के कड़ाहों में ऊर्ध्वपातन करके आयोडीन का फिर शोधन कर लिया जाता है।

१ टन केल्प या राख से इस प्रकार १२ पौंड के लगभग आयोडीन मिलता है।

केलीचे से आयोडीन—केलीचे अर्थात् चिली के शोरे के विलयन से सोडियम नाइट्रेट पृथक् कर लेने के अनन्तर जो मातृद्रव रह जाता है उसमें प्रति लीटर ४.५ ग्राम सोडियम आयोडेट, $NaIO_3$, होता है। इसके अतिरिक्त इस द्रव में कुछ सोडियम नाइट्रेट, सलफेट, और क्लोराइड और कुछ मेगनीशियम लवण भी होते हैं। इस द्रव में सोडियम बाइ-सलफाइट की ठीक उतनी ही मात्रा छोड़ी जाती है जितना आयोडीन अवक्षिप्त करने के लिये काफी हो। यह काम सीसे के अस्तर लगे पीपों में किया जाता है। प्रतिक्रियायें निम्न प्रकार हैं—

$$NaIO_3 + 3NaHSO_3 = NaI + 3NaHSO_4$$

$$NaIO_3 + 5NaI + 6NaHSO_4 = 3H_2O + 6Na_2SO_4 + 3I_2$$

कभी कभी ये प्रतिक्रियायें हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की उपस्थिति में की जाती हैं—

$$NaIO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HIO_3 \quad \times 2$$

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2SO_3 \quad \times 5$$

$$2HIO_3 + 5H_2SO_3 = I_2 + 5H_2SO_4 + H_2O$$

$$2NaIO_3 + 2H_2SO_4 + 5NaHSO_3 = 7NaHSO_4 + 5I_2 + H_2O$$

इस प्रकार जो आयोडीन का अवक्षेप आता है, उसे निचोड़ते हैं, फिर धोकर सुखाते हैं और बाद को उडेलों में ऊर्ध्वपातन करके शोध लेते हैं।

आयोडीन में बहुधा क्लोरीन की अशुद्धि होती है। अतः इसे अलग करने की सरल विधि इस प्रकार है— ढके हुये बीकर में आयोडीन लो और इसके ऊपर थोड़ा सा सान्द्र पोटैसियम आयोडाइड विलयन डालो। मिश्रण को तब तक गरम करो जब तक आयोडीन गल न जाय। फिर विलयन को ठंढा कर लो। इस विधि से इसका क्लोरीन निकल जायगा।

$$Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$$

बाजार से जो आयोडीन मिलता है, उसमें थोड़ा सा आयोडीन क्लोराइड ICl, कुछ आयोडीन ब्रोमाइड IBr, और कुछ सायनोजन आयोडाइड, CNI, होता है। ये सभी वाष्पशील पदार्थ हैं, और ऊर्ध्वपातन द्वारा इन्हें नहीं पृथक् किया जा सकता है। पर यदि इस अशुद्ध आयोडीन में थोड़ा सा पोटैसियम आयोडाइड पीस कर मिला दें और फिर ऊर्ध्वपातन करें, तो शुद्ध आयोडीन मिलेगा।

आयोडीन के गुण—आयोडीन धूसर-श्याम वर्ण का ठोस मणिभीय पदार्थ है। इसमें धातुओं की सी आभा होती है। यह रॉम्भिक आकार के पत्रों में मणिभीकृत होता है। यदि १८०° पर काँच के ऊपर इसकी हलकी तह जमायी जाय तो यह पारदर्शक प्रतीत होता है। आयोडीन में क्लोरीन की सी विशिष्ट गन्ध होती है। अधिक मात्रा में इसकी वाष्पें आँख और नाक के प्रति कष्टकर होती हैं। आयोडीन ११४° पर पिघलता है और १८४° पर उबलता है। यह द्रवणांक से नीचे भी काफी वाष्पशील है और बैंजनी रंग की वाष्पें देता है। इसका वाष्प-घनत्व १२८ है अतः इसका अणु द्वि-परमाणुक (I_2) है। यह वाष्पें हवा से ६ गुना भारी हैं।

आयोडीन पानी में कम ही विलेय है। संतृप्त विलयन में लगभग ०.०११ प्रतिशत आयोडीन होता है। (१८° पर ३६१६ भाग जल में १ भाग, ५५° पर १०८४ भाग जल में १ भाग)। इसके विलयन का रंग भूरा-पीला होता है। यह विलयन रख छोड़ने पर निम्न प्रकार विभक्त हो जाता है—

$$2I_2 + H_2O \rightleftharpoons 4HI + O_2$$

परन्तु आयोडीन पोटैसियम आयोडाइड की विद्यमानता में पानी में बहुत घुल सकता है। पोटैसियम आयोडाइड के साथ यह KI_3 रूप का यौगिक बनाता है—

$$KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3 \rightleftharpoons K^+ + I_3^-$$

यह पोटैसियम त्रिआॅयोडाइड विलयन में I_3^- आयन देता है। परन्तु यह आयन भी शीघ्र विभक्त होकर मुक्त आयोडीन देती है —

$$I_3^- = I^- + I_2$$

अतः लगभग सभी प्रतिक्रियाओं में आयोडीन का पोटैसियम आयोडाइड में विलयन उसी प्रकार व्यवहार करता है मानो यह आयोडीन का विलयन ही हो।

आयोडीन क्लोरोफार्म और कार्बन द्विसलफाइड में अच्छी तरह विलेय है। विलयन का रंग बैंजनी होता है। एलकोहल, ईथर और अन्य आॅक्सीजन युक्त विलायकों में विलयन का रंग भूरा होता है—संभवतः विलायक और आयोडीन का कोई यौगिक बनता हो।

आयोडीन क्षार तत्त्वों के आयोडाइडों के साथ निम्न प्रकार के बहु-आयोडाइड भी बनाता है— CsI_3, CsI_5, RbI_3, KI_7 आदि।

आयोडीन, पोटैसियम आयोडाइड, पानी (तीनों आधा आधा औंस) और एक १ पिंट शोधित स्पिरिट (अथवा मेथिलेटेड स्पिरिट) मिला कर जो विलयन बनता है उसे **टिंक्चर आव् आयोडीन** कहते हैं।

आयोडीन ऑक्सीजन से सीधे संयुक्त नहीं होता। हाइड्रोजन के साथ इसका योग होकर हाइड्रोजन आयोडाइड बनता है। प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है—

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

यह प्रतिक्रिया बहुत धीमी है, परन्तु प्लैटिनम की विद्यमानता में इसका वेग बढ़ जाता है। आयोडीन वाष्प और हाइड्रोजन का मिश्रण तप्त प्लैटिनम स्पंज के ऊपर प्रवाहित करना चाहिये।

अन्य हैलोजन तत्त्वों की अपेक्षा आयोडीन कम क्रियावान् है। अधातुओं में यह केवल फॉसफोरस, क्लोरीन और फ्लोरीन से सीधे संयुक्त होता है। धातुयें इसके साथ काफी उग्रता से संयुक्त होती हैं, फिर भी उतनी उग्रता से नहीं जितनी कि क्लोरीन या ब्रोमीन के साथ।

अन्य हैलोजनों की अपेक्षा आयोडीन कम प्रबल उपचायक है। फिर भी यह सलफाइट को सलफेट में, आर्सेनाइट को आर्सेनेट में, एवं हाइड्रोजन सलफाइड को गन्धक में परिणत कर देता है। सभी प्रतिक्रियाओं में हाइड्रो-आयोडिक ऐसिड बनता है—

$$H_2O + I_2 \rightarrow 2HI + O$$
$$H_2SO_3 + O = H_2SO_4$$
$$Na_3AsO_3 + O = Na_3AsO_4$$
$$H_2S + O = H_2O + S$$

इनमें से अधिकांश प्रतिक्रयाओं का उपयोग अनुमापन में किया जाता है।

आयोडीन का विलयन हाइपो के योग होने पर नीरङ्ग पड़ जाता है, प्रतिक्रिया में सोडियम चतुःथायोनेट बनता है—

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

इस प्रतिक्रिया का उपयोग भी अनुमापन में होता है।

आयोडीन का हलका विलयन स्टार्च (निशास्ता) के विलयन के साथ सुन्दर नीला रंग देता है। १० लाख भाग विलयन में एक भाग ही आयोडीन क्यों न हो, यह स्टार्च के विलयन के साथ हलका नीला रङ्ग देगा। इस

प्रयोग के आधार पर आयोडीन की सूक्ष्म मात्राओं की पहिचान की जा सकती है। प्रयोग करने के लिये स्टार्च के ताजे बने विलयन का प्रयोग करना चाहिये। कई दिन का रक्खा हुआ स्टार्च विलयन उदविच्छेदित होने पर ऐसे यौगिक देता है जो आयोडीन के साथ ठीक रंग नहीं देते।

हाइड्रोआयोडिक ऐसिड या हाइड्रोजन आयोडाइड, HI—यह ऐसिड आयोडाइडों और ऐसिडों के योग से सीधा नहीं बन सकता। हाइड्रोजन और आयोडीन वाष्पें तप्त प्लैटिनम स्पंज या प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस की विद्यमानता में संयुक्त होकर हाइड्रोआयोडिक ऐसिड देती हैं जिसका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। साथ में जो आयोडीन वाष्पें भी संगृहीत हुई हों उन्हें नम लाल फॉसफोरस के योग से अलग कर देते हैं।

आयोडीन के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके भी हाइड्रोआयोडिक ऐसिड का विलयन प्राप्त किया जा सकता है। प्रतिक्रिया में अवक्षिप्त गन्धक को छान कर अलग कर देते हैं।

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

आयोडीन को पानी में आलम्बित करते हैं और फिर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करते हैं जब तक कि आयोडीन का सब रङ्ग उड़ न जाय।

हाइड्रोजन आयोडाइड बनाने की सरल विधि लाल फॉसफोरस, पानी, और आयोडीन के योग से है। शुष्क फ्लास्क में लाल फॉसफोरस और आयोडीन का मिश्रण लेते हैं और थिसेलफनेल से थोड़ा थोड़ा करके पानी मिश्रण पर छोड़ते हैं। यदि गैस बहुत तेजी से निकले तो फ्लास्क को ठंढा कर लेना चाहिये—

$$2P + 5I_2 + 8H_2O = 10HI + 2H_3PO_4$$

संभवतः प्रतिक्रिया में पहले फॉसफोरस आयोडाइड बनता है, जो बाद को पानी से विभक्त होकर हाइड्रोआयोडिक ऐसिड देता है—

$$PI_5 + 5H_2O = 5HI + H_3PO_4 + H_2O$$

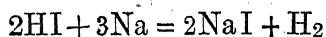
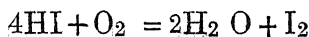
प्रतिक्रिया द्वारा हाइड्रोजन आयोडाइड गैस निकलती है, उसे पानी में प्रवाहित करके घोल लिया जाता है।

हाइड्रोजन आयोडाइड के गुण—यह नीरंग धूमवान् गैस है। इसमें तीक्ष्ण गन्ध होती है। १ आयतन जल में १०° पर यह ४२५ आयतन विलेय है। ०° पर ४ वायुमंडल के दाब पर यह द्रवीभूत किया जा सकता

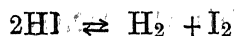
है। द्रव का कथनांक –३५·५° और हिमांक –५०·६° है। इसकी वाष्पों का सापेक्ष घनत्व ६३·६४ है। सोडियम संरस के योग से यह दिखाया जा सकता है कि दो आयतन हाइड्रोजन आयोडाइड में से १ आयतन हाइड्रोजन बनता है।

$$2HI + 3Na = 2NaI + H_2$$
२ आयतन १ आयतन

इसके सान्द्र विलयन को गरम करने पर समक्वाथी अर्थात् **स्थिर कथनांक का मिश्रण** प्राप्त होता है जो १२६° पर उबलता है और जिसमें भार की अपेक्षा से ५७ प्रतिशत ऐसिड होता है। इसका ताजा विलयन नीरंग होता है पर हवा में यह विलयन पीला पड़ जाता है—

$$4HI + O_2 = 2H_2O + I_2$$

शुष्क हाइड्रोजन आयोडाइड और शुष्क ऑक्सीजन का मिश्रण भी धूप में रखने पर इसी प्रतिक्रिया के अनुसार विभक्त होकर आयोडीन देता है।

स्वतः हाइड्रोजन आयोडाइड धूप में रक्खा हुआ विभक्त होता रहता है। विक्टर मेयर (Victor Meyer) के एक प्रयोग में १० दिन में विभाजन ६० प्रतिशत और १ वर्ष में ६६ प्रतिशत हुआ।

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

गरम करने पर यह विभाजन और अधिक वेग से होता है। साम्यावस्था ३५०° पर १६·३ प्रतिशत पर और ४४४° पर ७६ प्रतिशत पर स्थापित होती है। २५०° से नीचे के तापक्रम पर विभाजन बहुत धीरे होता है। स्पंजी प्लैटिनम की उपस्थिति में विभाजन का वेग और बढ़ जाता है।

हाइड्रोजन आयोडाइड के विलयन को ठंडा करने पर कई हाइड्रेट पृथक् होते हैं—

$HI.2H_2O$ द्रवणांक –४३°
$HI.3H_2O$ ” –४८°
$HI.4H_2O$ ” –३६·५°

यह ऐसिड क्लोरीन या ब्रोमीन के योग से आयोडीन मुक्त कर देता है—

$$2HI + Cl_2 = 2HCl + I_2$$
अथवा $$2HI + Br_2 = 2HBr + I_2$$
$$2I^- + Cl_2 = 2Cl^- + I_2$$

लगभग प्रत्येक उपचायक पदार्थ हाइड्रोआयोडिक ऐसिड का उपचयन कर देता है, और आयोडीन मुक्त होता है। ये प्रतिक्रियायें पोटैसियम आयोडाइड और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ की जा सकती हैं--

$$KI + H_2SO_4 = KHSO_4 + HI$$

(१) हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ—

$$2HI + H_2O_2 = 2H_2O + I_2$$

(२) नाइट्रिक ऐसिड के साथ—

$$6HI + 2HNO_3 = 4H_2O + 2NO + 3I_2$$

(३) परसलफेट के साथ—

$$K_2S_2O_8 + 2HI = K_2SO_4 + H_2SO_4 + I_2$$

नीचे लिखी निम्न प्रतिक्रियाओं में भी हाइड्रोआयोडिक ऐसिड या आयोडाइडों से आयोडीन निकलता है—

(१) सोडियम नाइट्राइट और पोटैसियम आयोडाइड के मिश्रण से हलके ऐसिड की उपस्थिति में—

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2 \quad \times 2$$
$$KI + H_2SO_4 = KHSO_4 + HI \quad \times 2$$
$$2HNO_2 + 2HI = 2H_2O + 2NO + I_2$$

$$2NaNO_2 + 2KI + 4H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2KHSO_4 + 2H_2O + 2NO + I_2$$

(२) फेरिक क्लोराइड के साथ—

$$2FeCl_3 + 2HI \rightleftharpoons 2FeCl_2 + I_2 + 2HCl$$

(३) ताम्र सलफेट पोटैसियम आयोडाइड के साथ पहले तो क्यूप्रिक आयोडाइड, CuI_2, देता है जो अस्थायी होने के कारण तत्काल स्वतः विभाजित होकर क्यूप्रस आयोडाइड, Cu_2I_2, और आयोडीन देता है—

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI_2 + 2K_2SO_4$$
$$2CuI_2 = Cu_2I_2 + I_2$$

(४) पोटैसियम द्विक्रोमेट के आम्ल विलयन के साथ—

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

$$KI + H_2SO_4 = KHSO_4 + HI \quad [\times 6]$$

$$2HI + O = H_2O + I_2 \quad [\times 3]$$

$$K_2Cr_2O_7 + 11H_2SO_4 + 6KI = 8KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3I_2$$

(५) पोटैसियम परमैंगनेट का विलयन भी आम्ल पोटैसियम आयोडाइड के साथ—

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

$$KI + H_2SO_4 = KHSO_4 + HI \quad [\times 10]$$

$$2HI + O = H_2O + I_2 \quad [\times 5]$$

$$2KMnO_4 + 14H_2SO_4 + 10KI = 12KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5I_2$$

आयोडाइड—हाइड्रोआयोडिक ऐसिड के लवणों को आयोडाइड कहते हैं। इनकी कुछ प्रतिक्रियायें ऊपर दी जा चुकी हैं। रजत, थैलस और क्यूप्रस आयोडाइड के समान कुछ आयोडाइडों को छोड़ कर शेष आयोडाइड पानी में विलेय हैं। आयोडाइडों के विलयन में सिलवर नाइट्रेट का विलयन छोड़ने पर सिलवर आयोडाइड का पीला अवक्षेप आता है, जो नाइट्रिक ऐसिड और अमोनिया के विलयनों में अविलेय है।

सभी आयोडाइड मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर आयोडीन वाष्पें देते हैं। आयोडाइड के विलयनों को आम्ल करके इनमें सोडियम नाइट्राइट छोड़ने पर भी आयोडीन मुक्त होता है। इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग आयोडाइडों की पहिचान में किया जाता है।

पोटैसियम आयोडाइड—लोहे के चूरे को पानी और आयोडीन के साथ घोटने पर फेरस आयोडाइड, FeI_2, बनता है। इसके विलयन में पोटैसियम कार्बोनेट छोड़ते हैं—

$$FeI_2 + K_2CO_3 = FeCO_3 \downarrow + 2KI$$

छान कर फेरस कार्बोनेट का अवक्षेप अलग कर लेते हैं। विलयन को सुखा कर आयोडाइड के मणिभ प्राप्त हो जाते हैं।

मरक्यूरिक आयोडाइड—पोटैसियम आयोडाइड और मरक्यूरिक क्लोराइड के योग से मरक्यूरिक आयोडाइड का सेंदुरी रंग का सुन्दर अवक्षेप आता है।

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl$$

यह आयोडाइड दो प्रकार का होता है। एक तो लाल जो १२६° के नीचे स्थायी है और दूसरा पीला जो १२६° के ऊपर स्थायी है।

मरक्यूरिक आयोडाइड पोटैसियम आयोडाइड के आधिक्य में विलेय है—

$$2KI + HgI_2 = K_2HgI_4$$

विलयन में से पोटैसियम मरक्यूरिक आयोडाइड के मणिभ प्राप्त होते हैं।

आयोडीन एक-क्लोराइड, ICl—क्लोरीन गैस को आयोडीन के ऊपर प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$I_2 + Cl_2 = 2ICl$$

यह गहरे लाल रंग का द्रव है, जो रक्खे रहने पर (विशेषतया त्रिक्लोराइड के सूक्ष्म अंश की उपस्थिति में) ठोस पड़ जाता है। ठोस पड़ने पर जो पदार्थ पहली बार बनता है वह १४° पर द्रवीभूत होता है, पर थोड़ी देर रख छोड़ने पर यह दूसरा स्थायी रूपान्तर देता है जिसका द्रवणांक २७·२° है। इसके रवे सुन्दर लाल सुई ऐसे होते हैं। यदि द्रव आयोडीन क्लोराइड को १४° के नीचे तक ठंढा कर लिया जाय और फिर इस द्रव में यदि पहले रूपान्तर के एक-दो मणिभ छोड़े जायँ, तो समस्त क्लोराइड के पहले रूपान्तर के मणिभ मिलेंगे। यदि द्रव में दूसरे रूपान्तर के मणिभों का वपन किया जाय, तो दूसरे रूपान्तर के ही मणिभ द्रव में से पृथक् होंगे।

पानी के योग से आयोडीन एक-क्लोराइड विभाजित हो जाता है—

$$5ICl + 3H_2O = HIO_3 + 2I_2 + 5HCl$$

इसी प्रकार क्षारों के योग से क्लोराइड, आयोडेट और आयोडाइड बनते हैं—

$$3ICl + 6KOH = KIO_3 + 2KI + 3KCl + 3H_2O$$

आयोडीन और अम्लराज के योग से भी आयोडीन क्लोराइड बनता है। पोटैसियम क्लोरेट और आयोडीन को गरम करने पर भी यह बनता है। यह ९७·४° पर उबलता है।

आयोडीन त्रिक्लोराइड, ICl_3—यह आयोडीन अथवा आयोडीन क्लोराइड पर क्लोरीन के आधिक्य से बनता है—

$$ICl + Cl_2 \rightleftharpoons ICl_3$$

यह उत्क्रमणीय प्रतिक्रिया है, क्योंकि त्रिक्लोराइड एक-क्लोराइड में विभक्त हो जाता है। ६७° के ऊपर यह विभाजन शतप्रतिशत होता है।

आयोडीन पंचौक्साइड को हाइड्रोजन क्लोराइड में गरम करने पर भी त्रिक्लोराइड बनता है—

$$I_2O_5 + 10HCl = 2ICl_3 + 5H_2O + 2Cl_2$$

यह नीबू के से पीले रंग का मणिभीय पदार्थ है। यह भी क्षारों के योग से आयोडेट, क्लोराइड और आयोडाइड में विभक्त हो जाता है।

आयोडीन लवण—आयोडीन को हैम ऐसीटिक ऐसिड में घोल कर यदि क्लोरीन एकौक्साइड, Cl_2O, से प्रतिकृत करें तो **आयोडीन ऐसीटेट**, $I(CH_3COO)_3$, लवण बनता है।

आयोडीन सलफेट, $I_2(SO_4)_3$, और **आयोडीन परक्लोरेट**, $I(ClO_4)_3 2H_2O$, भी बनाये गये हैं। आयोडीन त्रिक्लोराइड के समान इन लवणों में आयोडीन की संयोज्यता ३ है।

आयोडीन को निर्जल परक्लोरिक ऐसिड में घोल कर और ठंढा करके ओज़ोन की प्रतिक्रिया से आयोडीन परक्लोरेट बनता है—

$$I_2 + 6HClO_4 + O_3 = 2I(ClO_4)_3 + 3H_2O$$

आयोडीन पंचफ्लोराइड, IF_5—यह आयोडीन और फ्लोरीन के योग से बनता है। इसका द्रवणांक ८°, और क्वथनांक ९७° है।

आयोडीन के ऑक्साइड और ऑक्सि-ऐसिड—आयोडीन के तीन ऑक्साइड, IO_2 (या I_2O_4), I_4O_9 और I_2O_5 पाये जाते हैं। इनके संबन्धित सब ऑक्सि-ऐसिड तो नहीं, पर निम्न विख्यात हैं—

ऑक्साइड	ऑक्सि-ऐसिड
—	हाइपो आयोडस HOI
आयोडीन द्विऑक्साइड, IO_2 या I_2O_4	—
आयोडीन पंचौक्साइड, I_2O_5	आयोडिक HIO_3
—	परायोडिक $HIO_4 \cdot 2H_2O$ या H_5IO_6

आयोडीन ऑक्साइड—शुष्क आयोडीन और ओज़ोन के योग से पीला ऑक्साइड, I_4O_9, मिलता है—

$$2I_2 + 9O_3 = I_4O_9 + 9O_2$$

ठंडे नाइट्रिक ऐसिड और आयोडीन के योग से नीबू के रंग सा पीला चूर्ण द्विऑक्साइड, IO_2 या I_2O_4 का प्राप्त होता है।

$$I_2 + 8HNO_3 = 4H_2O + 8NO_2 + I_2O_4$$

आयोडिक ऐसिड को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर भी यह बनता है।

यह द्विऑक्साइड १८०° तक गरम करने पर आयोडीन और आयोडीन पंचौक्साइड देता है—

$$5I_2O_4 = 4I_2O_5 + I_2$$

आयोडीन पंचौक्साइड, I_2O_5—यह आयोडिक ऐसिड को २००° तक गरम करने पर मिलता है—

$$2HIO_3 = H_2O + I_2O$$

यह श्वेत ठोस पदार्थ है। ३००° तक गरम करने पर यह गलता और फिर विभक्त हो जाता है—आयोडीन और ऑक्सीजन पृथक् पृथक् हो जाते हैं। यह पदार्थ कार्बन एकौक्साइड को द्विऑक्साइड में परिणत कर देता है—

$$5CO + I_2O_5 = 5CO_2 + I_2$$

आयोडीन पंचौक्साइड पानी में घुल कर आयोडिक ऐसिड देता है।

$$I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3$$

हाइपोआयोडस ऐसिड, HIO—ठंडे हलके कास्टिक सोडा के विलयन में आयोडीन घुल कर एक पीला सा विलयन देता है जिसमें केसर की सी गन्ध होती है। इस विलयन में थोड़ा सा हाइपोआयोडस ऐसिड होता है जो निम्न प्रतिक्रियाओं से बना है—

$$I_2 + 2KOH \rightleftharpoons KI + KIO + H_2O$$

$$KIO + H_2O \rightleftharpoons HIO + KOH$$

अथवा यह समझना चाहिये कि आयोडीन के अणु का उदविच्छेदन हुआ है—

$$I_2 + H.OH \rightleftharpoons HI + I.OH$$

इस प्रतिक्रिया से स्पष्ट है कि HIO यौगिक को क्षीण भस्म I.(OH) समझना चाहिये, न कि ऐसिड।

ताजे अवक्षिप्त मरक्यूरिक ऑक्साइड और जलीय आयोडीन विलयन को हिलाने पर भी हाइपोआयोडस ऐसिड बनता है—

$$2HgO + 2I_2 + H_2O = HgI_2 . HgO + 2HIO$$

जब आयोडीन का क्षार में ताजा विलयन बनता है तो विलयन की गन्ध से, इसके रंग से और इसकी उपचायक और विरंजन प्रतिक्रियाओं से यह स्पष्ट हो जाता है कि विलयन में आयोडीन का कोई निम्नतर ऑक्साइड बना है। इस विलयन के योग से नील-रंग उड़ जाता है; हाइड्रोजन परौक्साइड के विलयन में से ऑक्सीजन निकलने लगता है, मैंगनस सलफेट का विलयन भूरे रंग का मैंगनिक हाइड्रौक्साइड, $Mn(OH)_3$, का अवक्षेप देता है—

$$I_2 + KOH = KI + HIO$$

$$HIO \rightleftharpoons HI + O$$

$$H_2O_2 + HIO = H_2O + HI + O_2$$

$$2MnSO_4 + 5KOH + HIO = 2Mn(OH)_3 + 2K_2SO_4 + KI$$

आयोडीन और हलके कास्टिक विलयन में एलकोहल छोड़ कर गरम किया जाय तो आयोडोफॉर्म का पीला अवक्षेप आवेगा—

$$C_2H_5OH + 4I_2 + 6KOH = CHI_3 + HCOOK + 5KI + 5H_2O$$

पोटैसियम हाइपोआयोडाइट का विलयन रख छोड़ने पर धीरे धीरे और गरम करने पर शीघ्र ही पोटैसियम आयोडेट और आयोडाइड में परिणत हो जाता है—

$$3KIO = KIO_3 + 2KI$$

आयोडिक ऐसिड, HIO_3—पानी की उपस्थिति में ओज़ोन और आयोडीन के योग से यह ऐसिड बनता है —

$$I_2 + 5O_3 + H_2O = 2HIO_3 + 5O_2$$

आयोडीन को दसगुने (भार के हिसाब से) नाइट्रिक ऐसिड (घनत्व १·५) के साथ उबालने पर भी यह बनता है—

$$10HNO_3 + I_2 = 2HIO_3 + 4H_2O + 10NO_2$$

क्लोरिक ऐसिड और आयोडीन के योग से भी यह बनता है—

$$2HClO_3 + I_2 = 2HIO_3 + Cl_2$$

यही ऐसी प्रतिक्रिया है जिसमें आयोडीन क्लोरीन को विस्थापित करने में समर्थ होता है। इस काम के लिये बेरियम क्लोरेट के उबलते विलयन में गरम हलका सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ो। बेरियम सलफेट का अवक्षेप नीचे बैठ जायगा। क्लोरिक ऐसिड को निथार लो। एक फ्लास्क में आयोडीन लेकर क्लोरिक ऐसिड के विलयन को इस पर डालो। प्रतिक्रिया आरम्भ करने के लिये थोड़ा सा गरम करो। विलयन में वायु प्रवाहित कर के उसमें से क्लोरीन निकाल दो। अब सावधानी से विलयन को सुखाओ। इस प्रकार आयोडिक ऐसिड के मणिभ मिलेंगे।

यदि आयोडीन को पानी में आलसित करें और फिर उसमें क्लोरीन प्रवाहित करें, तो भी आयोडिक ऐसिड बनेगा।

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 11HCl + 2HIO_3$$

सिलवर ऑक्साइड डाल कर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड दूर कर लेते हैं (अविलेय सिलवर क्लोराइड बनता है जिसे छान डालते हैं)।

आयोडिक ऐसिड के श्वेत मणिभ पानी में बहुत विलेय हैं, पर एल-कोहल में लगभग सर्वथा अविलेय हैं। गरम करने पर (२५०°) ये आयो-डीन पंचौक्साइड देते हैं।

यह ऐसिड अपचायक पदार्थों के साथ आयोडीन देता है। नीले लिटमस पत्र को यह पहले तो लाल करता है (क्योंकि ऐसिड है), और फिर नीरंग कर देता है (क्योंकि उपचायक है)। कोयला, गन्धक और फॉसफोरस इसके साथ मिला कर गरम करने पर दमकते हुये जलने लगते हैं।

आयोडिक ऐसिड और सलफ्यूरस ऐसिड में प्रतिक्रिया धीरे धीरे समय के अनुसार अग्रसर होती है। दोनों को मिलाने पर कुछ क्षण तो प्रतिक्रिया चलती ही नहीं (आवेश काल), फिर एकदम विलयन पीला पड़ जाता है (मुक्त आयोडीन से)—

$$HIO_3 + 2H_2SO_3 = HI + 3H_2SO_4$$
$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$$
$$I_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HI + H_2SO_4$$

आयोडीन फिर सलफ्यूरस ऐसिड के साथ प्रतिकृत होकर हाइड्रोजन आयोडाइड देता है। यह हाइड्रोजन आयोडाइड फिर आयोडिक ऐसिड के साथ प्रतिक्रिया करता है। इस प्रकार की शृंखला चलती रहती है।

आयोडिक ऐसिड हाइड्रोजन सलफाइड को उपचित करके गन्धक देता है—

$$5H_2S + 2HIO_3 = I_2 + 6H_2O + 5S$$

इसी प्रकार दूसरी भी उपचायक प्रतिक्रियायें इस ऐसिड द्वारा होती हैं, जिनका सामान्य समीकरण इस प्रकार है—

$$2HIO_3 = H_2O + I_2 + 5O$$

आयोडेट—कास्टिक पोटाश के सान्द्र विलयन को आयोडीन के साथ गरम करने पर पोटैसियम आयेाडेट, KIO_3, बनता है।

$$6KOH + 3I_2 = KIO_3 + 5KI + 3H_2O$$

यह कम ही विलेय है अतः विलयन के ठंढे होने पर इसके मणिभ पृथक् होने लगते हैं।

पोटैसियम क्लोरेट के सान्द्र विलयन को आयोडीन के साथ गरम करने पर भी पोटैसियम आयेाडेट बनता है—

$$2KClO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Cl_2$$

आयेाडिक ऐसिड वस्तुतः द्विभास्मिक ऐसिड है, इसे $H_2I_2O_6$ लिखना चाहिये। इसके तीन प्रकार के लवण देखे जाते हैं—

(१) सामान्य पोटैसियम आयोडेट, KIO_3

(२) ऐसिड पोटैसियम आयोडेट, $KIO_3.HIO_3$ या KH_2IO_6

(३) द्विऐसिड पोटैसियम आयोडेट, $KIO_3.\ 2HIO_3$

ऐसिड पोटैसियम आयोडेट और ऐसिड पोटैसियम सक्सिनेट (सक्सिनिक ऐसिड का ऐसिड लवण) के मणिभ समरूप हैं।

आयेाडेट मॉलिबडिक, टंग्सटिक और फॉसफोरिक ऐसिडों के साथ संकीर्ण यौगिक भी बनाते हैं।

आयोडेटों की पहिचानें सलफ्यूरस ऐसिड के साथ की जाती है। दोनों के परस्पर योग से आयोडीन निकलता है जो स्टार्च के विलयन के साथ नीला रंग देता है।

आयोडिक ऐसिड का सूत्र $HO-\overset{++}{I}\begin{matrix}\nearrow \overset{=}{O} \\ \searrow O\end{matrix}$ है (जैसा कि क्लोरिक ऐसिड का)।

परआयोडिक ऐसिड—$HIO_4 . 2H_2O$ या H_5IO_6—यद्यपि आयोडीन सप्तौक्साइड, I_2O_7, नहीं ज्ञात है, इसका हाइड्रेट परआयोडिक ऐसिड पाया गया है। यदि आयोडिक ऐसिड के सान्द्र विलयन का विद्युत् विच्छेदन किया जाय, और विलयन को काफी ठंढा रक्खा जाय, लेड परौक्साइड से आवृत्त सीसे के प्लेट को धनद्वार (ऐनोड) बनाया जाय, और इस ऐनोड को रन्ध्रमय सेल में रक्खा जाय, एवं हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में डूबे हुये प्लैटिनम को कैथोड (ऋण द्वार) माना जाय, तो **परायोडिक ऐसिड, HIO_4**, बनता है।

इसके विलयन को सुखाने पर इसमें से जलग्राही नीरंग मणिभ $HIO_4 . 2H_2O$ के मिलते हैं। इन्हें शून्य में गरम करने पर HIO_4 बनता है। इसके मणिभों का क्वथनांक १३३° है। ये १४०° तक गरम करने पर विभाजित हो जाते हैं—

$$2H_5IO_6 = I_2O_5 + 5H_2O + O_2$$

यह ऐसिड प्रबल अम्ल है और अच्छा उपचायक है।

यदि पोटैसियम आयोडेट के विलयन में थोड़ा सा पोटैसियम क्रोमेट मिला कर ऊपर की भाँति ही विद्युत् विच्छेदन किया जाय तो अविलेय **पोटैसियम परआयोडेट, KIO_4**, बनता है।

१० प्रतिशत कास्टिक सोडा के उबलते विलयन में आयोडीन उबाल कर क्लोरीन प्रवाहित करने पर **ऐसिड सोडियम परआयोडेट, $Na_2H_3IO_6$**, का अवक्षेप आता है। रजत नाइट्रेट के विलयन के साथ १००° पर यह काला अवक्षेप Ag_3IO_5 का देता है।

बेरियम परआयोडेट, $Ba_5(IO_6)_2$—बेरियम आयोडेट को रक्त-ताप तक गरम करने पर बेरियम परआयोडेट बनता है—

$$5Ba(IO_3)_2 = Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2$$

यह बहुत स्थायी है। हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से यह परआयोडिक ऐसिड बनता है—

$$Ba_5(IO_6)_2 + 5H_2SO_4 = 5BaSO_4 \downarrow + 2H_5IO_6$$

काल्पनिक आयोडिक सप्तौक्साइड, I_2O_7, और जल के योग से कई प्रकार के परआयोडेट बनते हैं—

$I_2O_7 + H_2O = 2HIO_4$ ...(मेटापरआयोडेट, KIO_4)

$I_2O_7 + 2H_2O = H_4I_2O_9$...(द्विपरआयोडेट, $Na_4I_2O_9$)

$I_2O_7 + 3H_2O = 2H_3IO_5$.. (मेसोपरआयोडेट, Ag_3IO_5)

$I_2O_7 + 5H_2O = 2H_5IO_6$...(पैरापरआयोडेट, $Ba_5(IO_6)_2$)

ऐस्टेटीन, At

[Astatine]

फ्लोरीन से लेकर आयोडीन तक तो हैलोजन तत्त्व लवणों के रूप में प्रकृति में पाये जाते हैं। परन्तु इसी समूह में ८५ परमाणु-संख्या वाला एक स्थान आवर्त्त संविभाग में खाली है। लगभग सन् १९४६ में सेग्रे (Segre) और उसके सहकारियों ने कृत्रिम विधि से ८५ परमाणु संख्या का एक तत्त्व तैयार किया। यह तत्त्व अस्थायी है, इसलिए उन्होंने इसका नाम ऐस्टेटीन दिया। २०९ परमाणुभार वाले बिसमथ का इन्होंने एलफा कणों से संघर्ष कराया। संघर्ष द्वारा प्रति परमाणु दो न्यूट्रोन निकल गये और एस्टेटीन बना—

$$\overset{२०९}{B_{83}} + \overset{४}{He_2} \rightarrow \overset{२११}{At_{85}} + 2\overset{१}{N_0}$$

पोलोनियम से बीटा-कण निकलने पर इसी तत्त्व के एक अन्य समस्थानिक का बनना देखा गया है—

$$\overset{२१४}{Po_{84}} = \overset{२१४}{At_{85}} + \text{बीटा कण}$$

ऐस्टेटीन तत्त्व का अर्धजीवन काल ७.५ घंटे है।

प्रश्न

१ फ्लोरीन अपने समूह के अन्य हैलोजन तत्त्वों से किस बात में भिन्न है?

२. "फ्लोरीन का तत्व रूप में तो कोई महत्त्व नहीं है, पर इसके अनेक यौगिक बड़े उपयोगी और विशेष गुणों से संपन्न सिद्ध हुए हैं।" इस उक्ति की विवेचना करो। (आगरा, १९३०)

३. फ्लोरीन तत्त्व कैसे प्राप्त किया जा सकता है? इसके बनाने और प्रयोग करने में क्या सावधानियाँ रखनी पड़ती हैं? क्लोरीन के गुणों से इसके गुणों की तुलना करो। (पंजाब, १९४०)

४. आयोडीन और ब्रोमीन तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम बताओ। हैलोजन

• समूह का आवर्त्त संविभाग में क्या स्थान है, विवेचना पूर्वक लिखो। टेल्यूरियम और आयोडीन की स्थिति में क्या अपवाद है ?

५. कई हैलजनों से बने पारस्परिक यौगिकों का सूक्ष्म वर्णन दो।

६. हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड विलयन में कैसे तैयार करोगे, और इस विलयन में निर्जल ऐसिड कैसे बनाओगे ? पोटैसियम क्लोराइड और पोटैसियम फ्लोराइड में पहिचान कैसे करोगे ? (आगरा, १९३१)

७. ब्रोमीन तत्त्व किस प्रकार तैयार किया जाता है ? इससे होनेवाली कुछ उपचयन प्रतिक्रियायें दो।

८. क्लोरीन के ऑक्साइड कौन कौन प्रसिद्ध हैं ? इन्हें कैसे बनाओगे ?

९. क्लोरीन बनाने की व्यापारिक विधियाँ कौन कौन सी हैं ? इसके उपयोग से विरंजक चूर्ण कैसे बनते हैं ? इस चूर्ण का संगठन क्या है ? विरंजक चूर्ण में प्राप्य क्लोरीन कितनी है, कैसे निकालोगे ? (आगरा, १९३४)

१०. (क) पारे के पीले अवक्षिप्त ऑक्साइड पर क्लोरीन गैस की प्रतिक्रिया से क्या बनता है ?

(ख) पोटैसियम क्लोरेट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से क्या बनता है ?

(ग) पोटैसियम क्लोरेट पर आयोडीन की प्रतिक्रिया से क्या होता है ?

११. क्लोरिक और परक्लोरिक ऐसिड और इसके लवणों का सूक्ष्म-वर्णन दो।

१२. क्या आवर्त्त संविभाग में फ्लोरीन और हाइड्रोजन को उचित स्थान मिला है ? विवेचना करो। (नागपुर, १९४४)

१३. हैलोजनों के हाइड्र-ऐसिडों की परस्पर तुलना करो। हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड अन्यों से किस बात में भिन्न है ?

१४. हाइड्रोआयोडिक ऐसिड कैसे बनाओगे ? इसके क्या उपयोग हैं ?

१५. पोटैसियम आयोडाइड, पोटैसियम क्लोरेट, सोडियम हाइपोक्लोराइट, और पोटैसियम आयोडेट कैसे बनाते हैं ?

१६. पोटैसियम आयोडाइड विलयन पर (१) आयोडीन की, (२) नाइट्रिक ऐसिड की, (३) ताम्र सलफेट विलयन की और (४) क्लोरीन की क्या प्रतिक्रियायें होती हैं ?

१७. हैलोजनों के ऑक्साइड और ऑक्सि-अम्लों की तुलना करो। (लखनऊ, १९४९)

अध्याय २३

सप्तम समूह के तत्त्व (२)

मैंगनीज़, मैसूरियम और रेनियम

[Manganese, Masurium and Rhenium]

सप्तम समूह के क–उपसमूह में तीन तत्त्व हैं, जिनमें से मैंगनीज़ ही अधिक उल्लेखनीय है। शेष मैसूरियम (टेकनीशियम) और रेनियम हैं जो प्रकृति में बहुत कम पाये जाते हैं। इन तीनों के परमाणुओं का ऋणाणु उपक्रम नीचे दिया जाता है। मैसूरियम का उपक्रम काल्पनिक है।

२५ मैंगनीज़ (Mn)—$1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 3d^5. 4s^2.$

४३ मैसूरियम (Ma)—$1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 3d^{10}. 4s^2. 4p^6. 4d^5. 5s^2.$

७५ रेनियम (Re)—$1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 3d^{10}. 4s^2. 4p^6. 4d^{10}. 4f^{14}. 5s^2. 5p^6. 5d^5. 6s^2.$

इन तत्त्वों के परमाणुओं के बाह्यतम उपकक्ष में दो ऋणाणु s^2 हैं, जिससे स्पष्ट है, कि स्थायी यौगिकों में इन तत्त्वों की संयोज्यता दो है। बाह्यतम उपकक्ष से पूर्व के उपकक्ष में $s^2p^6\ d^5$ स्थिति है।

वस्तुतः मैंगनीज़ और रेनियम के यौगिकों में इन तत्त्वों की संयोज्यतायें बहुत परिवर्तनशील पायी जाती हैं। दोनों तत्त्वों के ४-५ ऑक्साइड पाये जाते हैं, जिनमें से कई आम्ल हैं। इन दोनों के ही पर-लवण (परमैंगनेट और पररेनेट) स्थायी यौगिक हैं।

मैंगनीज़ और हैलोजैन तत्वों में समानतायें—यद्यपि मैंगनीज़ हैलोजन समूह का है पर यह उन तत्त्वों से मुख्य सभी बातों में भिन्न है। हैलोजन तत्व अधातु हैं पर मैंगनीज़ धातु है। क्लोरीन और ब्रोमीन के बीच का होने के कारण यह तत्व द्रव या गैस होना चाहिये था, पर यह ठोस पदार्थ है। आयोडीन तत्त्व के लवणों, त्रिक्लोराईड, ICl_3, ऐसीटेट $I(CH_3CoO)_3$, फॉसफेट, IPO_4, आदि में आयोडीन त्रिसंयोज्य है।

मैंगनीज अपने स्थायी लवणों में द्विसंयोज्य है, पर कुछ मैंगनिक लवणों में यह आयोडीन के समान त्रिसंयोज्य है–$MnCl_3$, $Mn(CH_3COO)_3$ और $MnPO_4$। आयोडीन से इस प्रकार मैंगनीज़ की कुछ समानता अवश्य है। इसी प्रकार मैंगनीज़ का एक ऑक्साइड, Mn_2O_7 है जो Cl_2O_7 और I_2O_7 से मिलता जुलता है। इस प्रकार परक्लोरिक ऐसिड, $HClO_4$, और परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$, भी संगठन में समान हैं। इनके लवण पोटैसियम परक्लोरेट, $KClO_4$ और पोटैसियम परमैंगनेट, $KMnO_4$ के मणिभ भी समाकृतिक हैं। रजत परक्लोरेट और रजत परमैंगनेट दोनों पानी में लगभग अविलेय हैं।

मैंगनीज़ और क्रोमियम—मैंगनीज़ धातु कई बातों में क्रोमियम से मिलती जुलती है। शुद्ध क्रोमियम चाँदी के समान श्वेत, पर मैंगनीज़ धूसर श्वेत रंग का है। इन दोनों के ही द्रवणांक बहुत ऊँचे हैं—क्रोमियम का १६१५° है, और मैंगनीज़ का १२४५°। दोनों के ही लवण रंगीन होते हैं। क्रोमियम के क्रोमस लवण अस्थायी और क्रोमिक स्थायी होते हैं, पर मैंगनीज़ के मैंगनस स्थायी और मैंगनिक अस्थायी होते हैं। क्रोमियम और मैंगनीज़ दोनों धातुयें और उनके लवण अनुचुम्बकीय हैं। क्रोमियम जिस प्रकार क्रोमिक ऐसिड देता है, उसी प्रकार मैंगनीज़ मैंगनिक ऐसिड देता है। क्रोमेट और द्विक्रोमेट लवण मैंगनेट और परमैंगनेट के समान समझे जा सकते हैं। ये क्रोमियम या मैंगनीज़ के ऑक्साइडों को क्षार (जैसे सोडियम कार्बोनेट) और उपचायक पदार्थ (जैसे शोरा) के साथ गला कर बनाये जाते हैं।

क्रोमियम के CrO, Cr_2O_3, CrO_3 आदि कई ऑक्साइड हैं। इसी प्रकार मैंगनीज़ के MnO, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_2O_7 आदि कई ऑक्साइड पाये जाते हैं।

मैंगनीज़ और रेनियम—मैंगनीज़ के समान रेनियम भी कई ऑक्साइड देता है—Re_2O_7 (जैसे Mn_2O_7), ReO_2 (जैसे MnO_2), ReO_3 (जैसे MnO_3) आदि। मैंगनीज़ के सप्तौक्साइड स्थायी हैं, पर रेनियम का सप्तौक्साइड Re_2O_7 बहुत स्थायी है। द्विऑक्साइड तो दोनों के देखने में एक से ही काले लगते हैं।

मैंगनीज़ लवणों में उल्लेखनीय संयोज्यता २ है, पर रेनियम के यौगिकों में ७ है। रेनियम लवण के सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड विलयन में हाइड्रोज़न,

सलफाइड प्रवाहित करने पर $Re_2 S_7$ सलफाइड का अवक्षेप आता है। मैंगनीज़ के लवण अमोनिया के विलयन में MnS सलफाइड का अवक्षेप देते हैं।

मैंगनीज़ के अस-यौगिकों में संयोज्यता २ और इक में ३ है पर रेनियम के २ और ३ संयोज्यता के यौगिक अस्थायी परन्तु ४, ५, ६ और ७ संयोज्यता वाले यौगिक स्थायी हैं।

रेनियम से प्राप्त पररेनिक ऐसिड, $HReO_4$, में उपचायक गुण बहुत कम हैं, यद्यपि परमैंगनिक ऐसिड में उपचायकता प्रबल है। पोटैसियम परमैंगनेट गरम करने पर विभक्त हो जाता है, परन्तु पोटैसियम पररेनेट गरम करने पर भी स्थायी है। पररेनेट आयन-ReO_4^- नीरंग है, यद्यपि परमैंगनेट आयन $-MnO_4^-$, रंगीन होती है।

रेनियम और ऑसमियम—आवर्त्त संविभाग में रेनियम तत्त्व टंग्सटन (समूह ६) और ऑसमियम (समूह ८) के बीच में स्थित है। वस्तुतः रेनियम ऑसमियम तत्त्व से अधिक मिलता जुलता है। टंग्सटन का द्रवणांक ३२६०° और ऑसमियम का २५००° है। रेनियम का द्रवणांक (३१६०°) दोनों के बीच का है। रेनियम क्लोरीन के प्रवाह में गरम करने पर काला रेनियम चतुः क्लोराइड, $ReCl_4$, देता है जो ऑसमियम चतुः क्लोराइड, $OsCl_4$, से मिलता जुलता है। इससे बना पोटैसियम रेनिक्लोराइड, $K_2 ReCl_6$, पोटैसियम ऑसमि-क्लोराइड, $K_2 OsCl_6$, के समान है। पररेनेट आयन $^-ReO_4^-$ टंग्सटेट आयन WO_4^{-} के समान नीरंग है। कैलसियम टंग्सटेट, $CaWO_4$, कैलसियम पररेनेट, $CaReO_4$, के समाकृतिक है।

मैंगनीज़ के अयस्क और खनिज—संसार के समस्त देशों की अपेक्षा भारतवर्ष में सबसे अधिक मैंगनीज़ की खोदाई होती है। मैंगनीज़ का उपयोग लोहे के कारखानों में अधिक है, अतः जब से लोहे का व्यवसाय देश में बढ़ा है, मैंगनीज़ के व्यवसाय को भी प्रोत्साहन मिला है। भारतवर्ष में लोहे के अयस्कों से मिश्रित मैंगनीज के अयस्क पाये जाते हैं। सापेक्षतः शुद्ध मैंगनीज अयस्कों में ४०–६३ प्रतिशत मैंगनीज और ० से १० प्रतिशत लोहा होता है। मैंगेनिफेरस लोह अयस्कों में ५–३० प्रतिशत मैंगनीज और ३०–६५ प्रतिशत लोहा होता है। फेरुगिनस मैंगनीज अयस्कों में २५–५० प्रतिशत मैंगनीज और १०–३० प्रतिशत लोहा होता है।

देश में शुद्ध पायरोलूसाइट (pyrolusite), MnO_2, मद्रास आदि प्रान्तों में पाया जाता है। छिंदवाड़ा में (मध्यप्रान्त में ब्रौनाइट, (braunite), $Mn_2 O_3$, और मैंगनीज सिलिकेट राडोनाइट, (rhodonite), $MnSiO_3$, होता है। नागपुर, बालाघाट (मध्यप्रान्त), के ओम्झर, सिंहभूमि आदि स्थानों में भी मैंगनीज़ के अयस्क पाये जाते हैं।

पायरोलूसाइट, और ब्रौनाइट के अतिरिक्त मैंगनीज़ के अन्य अयस्क हौसमेनाइट (hausmannite), Mn_3O_4 ; और मैंगेनाइट (manganite), $Mn_2 O_3 . H_2 O$ हैं।

धातुकर्म—सन् १७४० में पौट (Pott) ने और सन् १७७४ में शीले (Scheele) ने पायरोलूसाइट की परीक्षा की। इसके अनन्तर गान (Gahn) ने पहली बार मैंगनीज द्विऑक्साइड अयस्क को कोयले के साथ गरम करके मैंगनीज़ धातु तैयार की—

$$MnO_2 + 2C = Mn + 2CO$$

इस विधि से जो धातु बनी उसमें कुछ कार्बन भी था। यदि कोयला गणित मात्रा से कम लिया जाय, और मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और कोयले के मिश्रण को बिजली की भट्टी में गरम किया जाय तो शुद्ध मैंगनीज़ धातु बनती है। तापक्रम ११००° से ऊपर चाहिये।

आजकल धातु ऐल्यूमिनो-तापन विधि द्वारा बनायी जाती है। मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को रक्त-ताप तक गरम करने पर यह त्रिमैंगनिक चतुः ऑक्साइड, $Mn_3 O_4$, में परिणत हो जाता है। इसे ऐल्यूमीनियम चूर्ण के साथ मिला कर मूषा में मेगनीशियम तार द्वारा जलाते हैं। प्रतिक्रिया में स्वयं इतना ताप उत्पन्न होता है कि पदार्थ गरम होकर सफेद दहकने लगते हैं।

$$3Mn_3 O_4 + 8Al = 4Al_2 O_3 + 9Mn$$

इस प्रकार बनी धातु काफी शुद्ध होती है।

सान्द्र मैंगनस क्लोराइड विलयन के विद्युत्-विच्छेदन द्वारा अतिशुद्ध मैंगनीज़ मिलता है। कैथोड पारे का लेना चाहिये।

$$\left\{\begin{matrix} Mn \\ + \\ Hg \end{matrix}\right. \leftarrow Mn^{++} \leftarrow MnCl_2 \rightarrow 2Cl^- \rightarrow Cl_2$$

पारे के कैथोड पर ऐनोड पर

मैंगनीज़ धातु कैथोड पर जमा होती है। यहाँ यह पारे से मिल जाती है। शून्य में २५०° पर स्रवण करके पारे को अलग कर लेते हैं।

धातु के गुण—यह धूसर श्वेत रंग की मृदु धातु है। इसका घनत्व ७.२ है और आपेक्षिक ताप ०.१०७। यह १२४५° पर गलती है। क्वथनांक १९००° है।

यदि मैंगनीज़ में कार्बन न हो, तो यह धातु हवा से उपचित नहीं होती। मैंगनीज़ का महीन चूर्ण हवा में जलता है। यह धातु पानी को ठंडे तापक्रम पर ही विभक्त करती है और हाइड्रोजन निकलता है—

$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 \downarrow + H_2 \uparrow$$

यह हलके अम्लों में विलेय है, और मैंगनस लवण बनते हैं—

$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4$$

मैंगनीज़ में जो कार्बन होता है, वह मैंगनीज़ कार्बाइड के रूप में माना जा सकता है। ऐसा होने पर पानी की प्रतिक्रिया और भी सरलता से होती है—

$$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

अतिशुद्ध धातु (जैसी विद्युत् विच्छेदन से मिलती है) संभवतः पानी से प्रतिक्रिया नहीं करती। तप्तभाप से भी थोड़ा ही असर होता है।

१२२०° के ऊपर मैंगनीज़ नाइट्रोजन से सीधे संयुक्त होता है और नाइट्राइड Mn_5N_2 और Mn_3N_2 बनते हैं। तप्त धातु पर अमोनिया प्रवाहित करने पर भी ये नाइट्राइड बनते हैं।

मैंगनीज़ धातु का अनेक मिश्र-धातुओं में उपयोग होता है। मामूली इस्पात में ०·१ से ०·३ प्रतिशत तक मैंगनीज़ होता है। ढलवाँ लोहे में २ प्रतिशत होता है। "मैंगनीज़ इस्पात" में तो १० प्रतिशत तक मैंगनीज़ होता है। यह मिश्र-धातु भंगुर न होते हुये भी बड़ी कठोर होती है। साधारण इस्पात की अपेक्षा इस पर नमक, पानी और रासायनिक द्रव्यों का कम असर होता है।

फेरोमैंगनीज़ (Ferromanganese) मिश्र-धातु में ७०-८० प्रतिशत मैंगनीज़, और ०·३ प्रतिशत से कम कार्बन होता है। स्पीगल (Spiegel) में २०-३२ प्रतिशत मैंगनीज़ और ०·३ प्रतिशत से अधिक कार्बन होता है। मैंगनीज़ ब्रॉञ्ज (काँसा विशेष) में ताँबा, मैंगनीज़ और जस्ता होते हैं। मैंगनिन (manganin) में ८३ भाग ताँबा, १३ भाग मैंगनीज़

और ४ भाग निकेल होते हैं। इसका उपयेाग बिजली की कुंडलियों के बनाने में होता है। ५५ भाग ताँबा, १५ भाग ऐल्यूमीनियम और ३० भाग मैंगनीज़ मिला कर जो मिश्रधातु बनती है, वह चुम्बकीय है।

मैंगनीज़ के ऑक्साइड—मैंगनीज़ के ६ ऑक्साइड मिलते हैं, जिनमें इसकी विभिन्न संयोज्यतायें व्यक्त हैं।

संयोज्यता	ऑक्साइड	प्रकृति	लवण
२	मैंगनस, MnO	प्रबल भास्म	मैंगनस, $MnCl_2$ आदि
२,३	मैंगनो-मैंगनिक Mn_3O_4 $MnO + Mn_2O_3$	मिश्रित	—
३	मैंगनिक, Mn_2O_3	कुछ भास्म	मैंगनिक, $Mn_2(SO_4)_3$ आदि
४	द्विऑक्साइड, MnO_2	कुछ आम्ल	मैंगनाइट, $CaMnO_3$ आदि
६	त्रिऑक्साइड, MnO_3	आम्ल	मैंगनेट, K_2MnO_4 आदि
७	सप्तौक्साइड, Mn_2O_7	आम्ल	परमैंगनेट, $KMnO_4$ आदि

मैंगनस ऑक्साइड, MnO—मैंगनीज़ के किसी भी उच्चतर ऑक्साइड को हाइड्रोजन में गरम करने पर यह बनता है—

$$MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$$

यदि हाइड्रोजन में थोड़ा सा भी हाइड्रोजन क्लोराइड हो तो इस ऑक्साइड के सुन्दर हरे रंग के मणिभ मिलते हैं। मैंगनस ऑक्ज़ेलेट को गरम करके भी यह बनाया जा सकता है—

$$MnC_2O_4 = MnO + CO + CO_2$$

यह अस्थायी पदार्थ है और शीघ्र ही हवा में उपचित होकर त्रिमैंगनिक चतुः-ऑक्साइड, Mn_3O_4 या मैंगनिक ऑक्साइड, Mn_2O_3, बन जाता है। इसकी प्रकृति भस्मों की सी है। ऐसिडों के योग से यह मैंगनस लवण बनता है—

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$$

मैंगनस हाइड्रौक्साइड, $Mn(OH)_2$—मैंगनस लवणों पर क्षारीय विलयनों के प्रभाव से जो अवक्षेप आता है, वह मैंगनस हाइड्रौक्साइड का है—

$$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2 \downarrow + 2NaCl$$

या

$$Mn^{++} + 2OH^- = Mn(OH)_2 \downarrow$$

हवा या किसी भी उपचायक पदार्थ के योग से यह सफेद अवक्षेप भूरा पड़ जाता है जो मैंगनिक हाइड्रौक्साइड, $MnO(OH)$, का है।

$$2Mn(OH)_2 + O = 2MnO(OH) + H_2O$$

प्रकृति में जो **मैंगनाइट** अयस्क मिलता है वह भी यही है—

$$2MnO(OH) = Mn_2O_3 + H_2O$$

यह मैंगनिक हाइड्रौक्साइड पोटैसियम आयोडाइड के आम्ल विलयन में से आयोडीन मुक्त करता है।

त्रिमैंगनस चतुःऑक्साइड या मैंगनो-मैंगनिक ऑक्साइड, Mn_3O_4—प्रकृति में जो **हौसमेनाइट** ऑक्साइड मिलता है वह यह है। मैंगनीज़ के किसी भी ऑक्साइड को हवा में रक्ततप्त करने पर यह बनता है—

$$6MnO + O_2 = 2Mn_3O_4$$

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

ठंढे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में यह ऑक्साइड घुल कर लाल विलयन देता है जिसमें मैंगनस सलफेट और मैंगनिक सलफेट दोनों ही हैं—

$$Mn_3O_4 + 4H_2SO_4 = MnSO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

ऐसीटिक ऐसिड के साथ मैंगनस ऐसीटेट का विलयन और मैंगनीज़ सेस्क्वि-ऑक्साइड का अवक्षेप मिलता है—

$$Mn_3O_4 + 2CH_3 \cdot COOH = Mn(CH_3COO)_2 + H_2O + Mn_2O_3 \downarrow$$

इन प्रतिक्रियाओं से स्पष्ट है कि यह मैंगनस और मैंगनिक ऑक्साइड का सम-मिश्रण है—

$$Mn_3O_4 \equiv MnO + Mn_2O_3 \equiv Mn(MnO_2)_2$$

इसे **मैंगनस मैंगनाइट** भी समझ सकते हैं।

मैंगनीज़ सेस्क्वि (एकाध) ऑक्साइड या मैंगनिक ऑक्साइड, Mn_2O_3—प्रकृति में जो ब्रौनाइट अयस्क मिलता है, वह यह है। मैंगनस कार्बोनेट को पानी में आलम्बित करके क्लोरीन प्रवाहित करने पर यह बनता है—

$$3MnCO_3 + Cl_2 = Mn_2O_3 + MnCl_2 + 3CO_2$$

जो कार्बोनेट अप्रतिकृत बच रहे, उसे हलके नाइट्रिक ऐसिड द्वारा अलग कर लेते हैं। यह इस अम्ल में घुल जाता है, पर मैंगनीज़ सेस्क्वि-ऑक्साइड पर इस ऐसिड का असर बहुत ही कम होता है। यह भूरे रंग का चूर्ण है। हलके ऐसिड इसे धीरे धीरे मैंगनिक लवणों में परिणत करते हैं। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह क्लोरीन देता है—

$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_3 + 3H_2O$$

$$2MnCl_3 = 2MnCl_2 + Cl_2$$

यद्यपि इस ऑक्साइड से सम्बन्ध रखने वाला हाइड्रौक्साइड, $Mn(OH)_3$, नहीं पाया जाता, इसका निर्जल रूप, मैंगेनाइट, $MnO(OH)$, बनता है जिसका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है। हलके नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह मैंगनस नाइट्रेट और मैंगनीज़ द्विऑक्साइड देता है।

$$2MnO(OH) + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + 2H_2O$$

मैंगनीज़ द्विऑक्साइड, MnO_2—प्रकृति में यह पायरोलूसाइट के रूप में मिलता है। मैंगनस नाइट्रेट को तब तक गरम करो जब तक लाल वाष्पें निकल न जायं, और फिर नाइट्रिक ऐसिड से योग कर (जिसमें निम्नतर ऑक्साइड घुल जायँगे), फिर छान कर बचे हुये बिना घुले पदार्थ को १५०°–१६०° पर ४०–६० घंटे तक गरम करो तो शुद्ध मैंगनीज़ द्विऑक्साइड मिल सकता है।

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

यह काला चूर्ण है जो पानी में अविलेय है।

मैंगनस लवणों के विलयनों को विरंजन चूर्ण, पोटैसियम परमैंगनेट, सोडियम हाइपोक्लोराइट आदि से उपचित करें, तो भूरे अवक्षेप मिलते हैं। इन अवक्षेपों में MnO_2 सूत्र से कम ही ऑक्सीजन होता है।

मैंगनीज़ द्विऑक्साइड रक्ततप्त किये जाने पर थोड़ा सा ऑक्सीजन दे डालता है और मैंगनो-मैंगनिक ऑक्साइड बन जाता है—

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

हलके अम्लों से द्विऑक्साइड बहुधा प्रतिक्रिया नहीं करता, मामूली तौर पर बना हलका हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड इसके साथ क्लोरीन देता है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड इसके साथ गरम किये जाने पर पहले तो मैंगनीज़ चतुःक्लोराइड, $MnCl_4$ बनाता है, पर इसमें से क्लोरीन निकल जाने पर क्रमशः मैंगनिक और मैंगनस क्लोराइड रह जाते हैं—

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$
$$2MnCl_4 = 2MnCl_3 + Cl_2$$
$$2MnCl_3 = 2MnCl_2 + Cl_2$$

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

हलके सलफ्यूरिक ऐसिड का इस द्विऑक्साइड पर कोई असर नहीं होता पर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम होने पर यह मैंगनस सलफेट और ऑक्सीजन देता है—

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

ठंढे तापक्रम पर संभवतः मैंगनिक सलफेट भी बनता है—

$$MnO_2 + 2H_2SO_4 = Mn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

मैंगनीज़ द्विऑक्साइड में उपचायक गुण हैं। हलके सलफ्यूरिक ऐसिड और ऑक्ज़ेलिक ऐसिड के साथ यह कार्बन द्विऑक्साइड देता है—

$$H_2C_2O_4 + MnO_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + 2CO_2 + MnSO_4$$

हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की उपस्थिति में यह फेरस सलफेट को भी उपचित करके फेरिक सलफेट देता है —

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

इन प्रतिक्रियाओं के आधार पर ऑक्ज़ेलिक ऐसिड की सहायता से पायरोलूसाइट का अनुमापन किया जाता है। अनुमापन फेरस सलफेट से भी कर सकते हैं, पर ऑक्जेलिक ऐसिड से फल अच्छे आते हैं।

पायरोलूसाइट की शुद्धता निकालना—प्रकृति में जो पायरोलूसाइट पाया जाता है, उसमें शत प्रतिशत मैंगनीज़ द्विऑक्साइड नहीं होता। इसमें कितना शुद्ध द्विऑक्साइड है यह निम्न विधियों से निकालते हैं—

(१) तौल कर पायरोलूसाइट को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के आधिक्य

के साथ गरम करो। जितना इसमें द्विऑक्साइड होगा, उसी के हिसाब से क्लोरीन निकलेगा। इस क्लोरीन को पोटैसियम आयोडाइड के विलयन में प्रवाहित करो। जितना क्लोरीन होगा उतने के हिसाब से ही आयोडीन निकलेगा। इस आयोडीन का हाइपो से अनुमापन कर लो।

$$MnO_2 \equiv Cl_2 \equiv I_2 \equiv 2Na_2S_2O_3$$

(२) पायरोलूसाइट की तुली मात्रा लो। इसमें ऑक्ज़ेलिक ऐसिड की तुली मात्रा (दुगुनी के लगभग) छोड़ दो। अब हलका सलफ्यूरिक ऐसिड डाल कर उबालो। पायरोलूसाइट में जितना मैंगनीज द्विऑक्साइड होगा, उसी के हिसाब से ऑक्ज़ेलिक ऐसिड की मात्रा का उपचयन होगा। पोटैसियम परमैंगनेट सें अनुमापन करके मालूम कर लो कि कितना ऑक्ज़ेलिक बच रहा। शेष उपचित हुआ समझो।

$$MnO_2 \equiv H_2C_2O_4 \equiv \frac{2}{5} KMnO_4$$

ऑक्ज़ेलिक ऐसिड के स्थान पर फेरस सलफेट (या फेरस अमोनियम सलफेट) लेकर भी यह प्रयोग कर सकते हैं--

$$MnO_2 \equiv 2FeSO_4 \equiv \frac{2}{5} KMnO_4$$

मैंगनीज़ त्रिऑक्साइड, MnO_3—यदि पोटैसियम परमैंगनेट को ठंढे सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलें और फिर विलयन को धीरे धीरे निर्जल सोडियम कार्बोनेट के ऊपर छोड़ें, तो लाल बैंजनी रंग के बादल उठते हैं जिन्हें चुल्लि-नलियों द्वारा ठंढा करके द्रव किया जा सकता है। यह मैंगनीज़ त्रिऑक्साइड है।

प्रतिक्रिया में पहले भास्मिक मैंगनिक सलफेट, $(MnO_3)_2SO_4$, बनता है (देखो पृ० १०१७), जो बाद को त्रिऑक्साइड देता है—

$$(MnO_3)_2SO_4 + 2Na_2CO_3 = 4MnO_3 + 2CO_2 + O_2 + 2Na_2SO_4$$

यह लाल वाष्पशील जलग्राही ठोस पदार्थ है। पानी में यह घुल कर मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और परमैंगनिक ऐसिड देता है—

$$MnO_3 + H_2O = H_2MnO_4 \quad \times 3$$
$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + 2H_2O + MnO_2$$

$$\therefore 3MnO_3 + H_2O = 2HMnO_4 + MnO_2$$

मैंगनीज़ त्रिऑक्साइड क्षारों के योग से मैंगनेट देता है—

$$2NaOH + MnO_3 = Na_2MnO_4 + H_2O$$

इस प्रकार यह आम्ल प्रवृत्ति का ऑक्साइड है। इसके लवण मैंगनेट कहलाते हैं। किसी भी मैंगनीज़ लवण को क्षार (सोडियम कार्बोनेट) और सोडियम नाइट्रेट के समान उपचायक पदार्थ के साथ गला कर ये बनाये जा सकते हैं। इनका रंग हरा होता है। क्षार और उपचायक के साथ प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है—

$$2NaOH + MnO_2 + O = Na_2MnO_4 + H_2O$$

ये हरे मैंगनेट अधिक पानी या अम्ल के साथ लाल विलयन देते हैं, जो परमैंगनेट का है। साथ ही साथ मैंगनीज़ द्विऑक्साइड का अवक्षेप भी आता है—

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + 4KOH + MnO_2$$

अथवा

$$2K_2MnO_4 + 2H_2SO_4 = 2KMnO_4 + 2K_2SO_4 + MnO_2 + 2H_2O.$$

मैंगनीज़ सप्तौक्साइड, Mn_2O_7—पोटैसियम परमैंगनेट पर सलफ्यूरिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से ठंढे तापक्रम पर यह बनता है। यदि सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड का प्रयोग किया जाय, तो पहले तो परमैंगनिक सलफेट $(MnO_3)_2SO_4$ बनता है जो सलफ्यूरिक ऐसिड के आधिक्य में घुल जाता है। इसमें थोड़ा थोड़ा पानी छोड़ने पर सप्तौक्साइड तेल के समान पृथक् होता है—

$$2KMnO_4 + 2H_2SO_4 = (MnO_3)_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$
$$(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = Mn_2O_7 + H_2SO_4$$

यह लाल भूरा तेल सा पदार्थ है। घनत्व २·४। इसमें क्लोरीन सी गन्ध होती है। गरम करने पर यह विस्फोट के साथ विभक्त होता है।

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + O_2$$

प्रतिक्रिया में मैंगनीज़ द्विऑक्साइड के चकत्ते पृथक् होते हैं। पानी के योग से यह परमैंगनिक ऐसिड देता है—

$$H_2O + Mn_2O_7 = 2HMnO_4$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है। इसके योग से लकड़ी या कागज़ जल उठता है।

यह ऐसिड हैम ऐसीटिक ऐसिड में बिना परिवर्त्तित हुये घुल जाता है।

मैंगनीज़ के ऑक्सि-ऐसिड और उनके लवण—मैंगनीज के तीन ऑक्सि-ऐसिडों की कल्पना की जा सकती है जिनमें से केवल एक परमैंगनिक ऐसिड, शुद्धावस्था में प्राप्त किया जा सका है। परन्तु लवण तीन ऐसिडों के प्राप्त हैं।

ऐसिड	लवण
मैंगनस ऐसिड, $H_2 MnO_3$	मैंगनाइट जैसे $CaMnO_3$, $Na_2 MnO_3$ आदि
मैंगनिक ऐसिड, $H_2 MnO_4$	मैंगनेट जैसे $Na_2 MnO_4$
परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$	परमैंगनेट जैसे $KMnO_4$

मैंगनाइट—जब मैंगनीज़ द्विऑक्साइड, (विशेषतया जब यह सजल अवस्था में हो) क्षारों से प्रभावित होता है, तो जो यौगिक बनता है उसे मैंगनाइट (manganite) कहते हैं—

$$2NaOH + MnO_2 = Na_2 MnO_3 + H_2 O$$
$$CaO + MnO_2 = CaMnO_3$$

वेल्डन विधि में क्लोरीन निकल जाने के बाद जो मैंगनीज़ द्विऑक्साइड बचता है, उसे पुनः प्राप्त करने के लिये कैलसियम मैंगनाइट का उपयोग करते हैं।

$$MnCl_2 + Ca (OH)_2 = Mn (OH)_2 + CaCl_2$$
$$Mn (OH)_2 + Ca (OH)_2 + O = CaO.MnO_2 + 2H_2 O$$

बहुत संभव है कि मैंगनाइट निश्चित यौगिक न हों, ये केवल मिश्रण या श्लेष या कोलायडीय विलय हों।

मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को कॉस्टिक पोटाश के साथ गरम करके पोटैसियम मैंगनाइट बनता है। पर यदि हवा या ऑक्सीजन मिल गया, तो यह मैंगनेट में परिणत हो जाता है।

मैंगनेट—यदि मैंगनीज द्विऑक्साइड को कास्टिक सोडा या पोटाश के साथ हवा के प्रचुर प्रवाह में गलाया जाय तो हरा पदार्थ मिलता है वह मैंगनेट होता है—

$$4KOH + 2MnO_2 + O_2 = 2K_2 MnO_4 + 2H_2 O$$

यह प्रतिक्रिया और तीव्रता से होती है, यदि मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और

कास्टिक पोटाश के साथ ही कोई उपचायक पदार्थ जैसे पोटैसियम नाइट्रेट या क्लोरेट मिला दिया जाय और तब गलाया जाय।

यदि इस हरे पदार्थ को थोड़े से ठंढे पानी में घोल लिया जाय तो मैंगनेट का हरा सा विलयन मिलेगा। शून्य में इस विलयन को वाष्पीभूत करने पर गहरे हरे रंग के रवे, K_2MnO_4, के या $Na_2MnO_4 \cdot 10H_2O$, के मिलेंगे। ये रवे क्रमशः पोटैसियम सलफेट, K_2SO_4, और सोडियम सलफेट, $Na_2SO_4.10H_2O$, के समाकृतिक हैं।

सोडियम मैंगनेट का उपयोग कीटाणुनाशक दवा के रूप में होता है क्योंकि यह प्रबल उपचायक है।

जैसा कि आगे बताया जायगा, यदि मैंगनेटों के विलयन में बहुत सा पानी छोड़ दिया जाय, या अम्ल डाले जायँ, अथवा कार्बन द्विऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाय, तो यह परमैंगनेट में परिणत हो जायँगे—

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 4KOH + 2KMnO_4 + MnO_2$$

$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 2KMnO_4 + MnO_2.$$

$$3K_2MnO_4 + 2H_2SO_4 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$$

अथवा

$$3MnO_4^{--} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$—मैंगनेट और परमैंगनेट की उपर्युक्त प्रतिक्रियाओं का अध्ययन सन् १६५६ में ग्लौबर (Glauber) ने किया था। मैंगनेट और परमैंगनेट के बीच में रंग का जो परिवर्त्तन होता है, उसके आधार पर शीले (Scheele) ने मैंगनेट का नाम "खनिज गिरगिट" (mineral chamelion) रक्खा था।

सन् १८३२ में मिटशरलिक (Mitscherlich) ने यह दिखाया कि हरे और लाल रंग के दोनों पदार्थ दो भिन्न भिन्न अम्लों—**मैंगनिक ऐसिड** H_2MnO_4 और **परमैंगनिक ऐसिड**, $HMnO_4$—के लवण हैं। ये लवण क्रमशः सलफेटों और परक्लोरेटों के समाकृतिक हैं।

मिटशरलिक ने यह भी देखा कि पोटैसियम मैंगनेट के लवण में यदि क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय, तो पोटैसियम मैंगनेट बनता है—

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

मैंगनेटों के लवणों में ऐसिड डालने से मैंगनिक ऐसिड नहीं मिलता, बल्कि परमैंगनेट मिलता है।

(१) यदि मैंगनस सलफेट के विलयन को लेड द्विऑक्साइड और नाइट्रिक ऐसिड के साथ उबाला जाय, तो परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$, मिलता है।

$$MnSO_4 + H_2O = MnO + H_2SO_4 \quad [\times 2]$$
$$2MnO + H_2O + 5O = 2HMnO_4$$
$$2MnSO_4 + 3H_2O + 5O = 2HMnO_4 + 2H_2SO_4$$

मैंगनस लवण को (१) पोटैसियम ब्रोमेट और सलफ्यूरिक ऐसिड, अथवा (१) अमोनियम परसलफेट, सिल्वर नाइट्रेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करके भी परमैंगनिक ऐसिड मिल सकता है।

(२) पोटैसियम परमैंगनेट के सान्द्र विलयन में सिल्वर नाइट्रेट डाल कर मणिभीकृत करने पर सिल्वर परमैंगनेट के मणिभ मिलते हैं।

$$AgNO_3 + KMnO_4 = AgMnO_4 + KNO_3$$

सिलवर परमैंगनेट और बेरियम क्लोराइड के योग से बेरियम परमैंगनेट मिलता है जो विलेय है—

$$2AgMnO_4 + BaCl_2 = Ba(MnO_4)_2 + 2AgCl \downarrow$$

अब बेरियम परमैंगनेट के विलयन में हल्के सलफ्यूरिक ऐसिड की उचित मात्रा छोड़ी जाय, तो परमैंगनिक ऐसिड, $HMnO_4$, का विलयन मिलेगा और बेरियम सलफेट का अवक्षेप पृथक् हो जावेगा।

$$Ba(MnO_4)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HMnO_4$$

परमैंगनिक ऐसिड के लाल विलयन को शून्य में सुखाने पर बैंजनी रंग के सुन्दर मणिभ मिलते हैं।

यह ऐसिड स्थायी है। इसका विलयन शीघ्र ही विभक्त होकर ऑक्सीजन देने लगता है—

$$4HMnO_4 = 4MnO_2 + 2H_2O + 3O_2$$

यह प्रबल उपचायक पदार्थ है।

पोटैसियम परमैंगनेट, $KMnO_4$ —जैसा कहा जा चुका है, यह लवण मैंगनीज़-द्विऑक्साइड को कास्टिक पोटाश और पोटैसियम क्लोरेट या नाइट्रेट के साथ गला कर बनाया जाता है। पहले तो हरा पदार्थ पोटैसियम मैंगनेट का बनता है। इसे पानी में घोल कर उबालते हैं, और

फिर विलयन में कार्बन द्विऑक्साइड प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर पोटैसियम परमैंगनेट का लाल विलयन मिलता है—

$$2KOH + MnO_2 + O = K_2MnO_4 + H_2O$$
$$3K_2MnO_4 + 2H_2O + 4CO_2 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KHCO_3$$

प्रयोगशाला में यह निम्न प्रकार बनाया जा सकता है—१० ग्राम कास्टिक पोटाश को कम से कम पानी में घोलो। इसमें ८ ग्राम मैंगनीज़ द्विऑक्साइड और ७ ग्राम पोटैसियम क्लोरेट मिलाओ। मिश्रण को सुखा लो। अब इसे पीसकर एक घंटे तक मध्यम लाल आँच पर गरम करो।

$$2KOH + 2MnO_2 + KClO_3 = 2KMnO_4 + H_2O + KCl$$

अब इस पदार्थ को पानी के साथ उबालो और फिर विलयन को छान लो जो अपरिवर्तित मैंगनीज़ ऑक्साइड बच रहेगा वह छन कर अलग हो जायगा। लाल छने विलयन को गरम करके उड़ाओ। ऐसा करने पर चटक लाल रंग के रवे (कुछ हरी आभा से युक्त) प्राप्त होंगे। ये परमैंगनेट के रवे पोटैसियम परक्लोरेट के समाकृतिक हैं।

पोटैसियम परमैंगनेट पानी में बहुत विलेय नहीं है। १५° पर वह १०० ग्राम पानी में ६·४५ ग्राम घुलता है।

पोटैसियम परमैंगनेट ज़ोरों से गरम करने पर विभक्त होकर ऑक्सीजन देता है। मैंगनेट और मैंगनीज़ द्विऑक्साइड बनते हैं—

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड के योग से यह मैंगनीज सप्तौक्साइड देता है जो शीघ्र विभक्त हो जाता है—

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$
$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2$$

पोटैसियम परमैंगनेट विलयनावस्था में और वैसे भी प्रबल उपचायक है। हाइड्रोजन में इसके रवे गरम करने पर जल उठते हैं, और मैंगनस ऑक्साइड बनता है—

$$2KMnO_4 + 5H_2 = 2KOH + 2MnO + 4H_2O$$

गन्धक या फॉसफोरस के साथ पीसे जाने पर यह विस्फोट देता है। कार्बनिक यौगिक भी इसके पीसे जाने पर जल उठते हैं।

पोटैसियम परमैंगनेट क्षारीय विलयनों में जिस प्रकार की उपचायक प्रतिक्रियायें देता है, वह आम्ल विलयनों की प्रतिक्रियाओं से भिन्न हैं। दोनों प्रकार के उपचयनों के कुछ उदाहरण नीचे दिये जाते हैं—

(१) क्षारीय विलयनों में—यदि विलयन अधिक क्षारीय हो तो पोटैसियम परमैंगनेट के २ अणुओं से केवल एक ऑक्सीजन परमाणु मुक्त होता है, और मैंगनेट बनते हैं—

$$2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + O$$

पर यदि विलयन शिथिल है, अथवा हलका क्षारीय है, तो मैंगनीज द्विऑक्साइड का अवक्षेप आता है, और परमैंगनेट के दो अणुओं से ऑक्सीजन के तीन परमाणु मुक्त होते हैं, जिनका उपयोग उपचयन में होता है—

$$2KMnO_4 + H_2O = 2KOH + 2MnO_2 + 3O$$

अर्थात्

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 + 3O$$

अधिकतर प्रतिक्रिया इसी प्रकार की होती है। यदि अपचायक पदार्थ य'' है तो—

$$2KMnO_4 + H_2O + 3\text{ य}'' = 2KOH + 2MnO_2 + 3\text{य}O$$

अथवा

$$2MnO_4^- + H_2O + 3\text{य}'' = 2OH^- + 2MnO_2 + 3\text{य}O$$

(क) पोटैसियम परमैंगनेट के क्षारीय विलयन में थोड़ी शक्कर डाल कर उबालें, तो विलयन का रंग धीरे धीरे बदलेगा और अन्त में भूरा अवक्षेप मैंगनीज़ द्विऑक्साइड का आवेगा।

(ख) पोटैसियम परमैंगनेट का क्षारीय विलयन पोटैसियम आयोडाइड के विलयन को आयोडेट में परिणत कर देता है—

$$2KMnO_4 + H_2O + KI = 2MnO_2 + 2KOH + KIO_3$$

(ग) शिथिल विलयन में मैंगनस सलफेट का विलयन पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा मैंगनस मैंगनाइट में परिणत हो जाता है—

$$4KMnO_4 + 11MnSO_4 + 14H_2O$$
$$= 4KHSO_4 + 7H_2SO_4 + 5Mn(HMnO_3)_2$$

(२) आम्ल विलयन में—आम्ल विलयन में परमैंगनेट अपचित होकर मैंगनस लवण बनता है, और परमैंगनेट के दो अणुओं से ऑक्सीजन के पाँच परमाणु मुक्त होते हैं—

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

अथवा

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5O$$

उपचायक पदार्थ के योग से प्रतिक्रिया निम्न प्रकार होती है—

$$KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5य'' = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5य''O$$

अथवा

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5य'' = 2Mn^{++} + 3H_2O + 5य''O$$

(क) ऑक्ज़ेलिक ऐसिड हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की विद्यमानता में गरम करने पर पूर्णतः उपचित होकर कार्बन द्विऑक्साइड देता है—

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

$$H_2C_2O_4 + O = H_2O + 2CO_2 \quad [\times 5]$$

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

(ख) फेरस लवण हलके सलफ्यूरिक ऐसिड की विद्यमानता में फेरिक बन जाते हैं। (फेरस अमोनियम सलफेट से परमैंगनेट का अनुमापन इसी आधार पर किया जाता है)।

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad [\times 5]$$

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

$$10FeSO_4 + 9H_2SO_4 + 2KMnO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

(ग) गन्धक द्विऑक्साइड का आम्ल विलयन उपचित होकर सलफ्यूरिक ऐसिड बन जाता है—

$$SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4 \quad [\times 5]$$

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 \; 3H_2O + 5O$$

$$5SO_2 + 2H_2O + 2KMnO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + H_3SO_4$$

(घ) नाइट्राइट उपचित होकर नाइट्रेट बन जाता है —

$$HNO_2 + O = HNO_3 \quad [\times 5]$$

$$\therefore 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5HNO_2 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5HNO_3$$

(ङ) पोटैसियम आयोडाइड के आम्ल विलयन में से आयोडीन मुक्त होता है —

$$2KI + 2H_2SO_4 + O = 2KHSO_4 + H_2O + I_2 \quad [\times 5]$$

अतः

$$2KMnO_4 + 10KI + 14H_2SO_4 = 12KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5I_2$$

(च) हाइड्रोजन परौक्साइड के साथ ऑक्सीजन निकलता है—

$$H_2O_2 + O = H_2O + O_2 \quad [\times 5]$$

$$\therefore 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

इन प्रतिक्रियाओं के आधार पर आम्ल प्रतिक्रियाओं में तुल्यांक निम्न प्रकार होंगे—

$$2KMnO_4 \equiv 5O \equiv 10H$$

$$\therefore \frac{2KMnO_4}{10} \equiv H \equiv FeSO_4 \equiv \frac{H_2C_2O_4}{2} \equiv KI \equiv \frac{SO_2}{} \equiv \frac{HNO_2}{2}$$

मैंगनस लवण

[Manganous Salts]

मैंगनस लवणों में मैंगनीज़ द्विसंयोज्य होता है। इनका विलयन हलके गुलाबी रंग का होता है। इनमें आयनीकरण निम्न प्रकार होता है—

$$MnCl_2 = Mn^{++} + 2Cl^-$$

सभी मैंगनस लवण अमोनिया की उपस्थिति में हाइड्रोजन सलफाइड के साथ मैंगनस सलफाइड का मांस-वर्ण का अवक्षेप देते हैं—

$$Mn^{++} + 2S^{-} = MnS \downarrow$$

यदि विलयन में अमोनियम क्लोराइड न हो, या कम हो, तो अमोनिया के साथ मैंगनस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है —

$$Mn^{++} + 2OH^{-} = Mn(OH)_2 \downarrow$$

यह हवा में उपचित होकर भूरा पड़ जाता है —

$$2Mn(OH)_2 + O = 2MnO(OH) + H_2O$$

मैंगनस क्लोराइड, $MnCl_2 . 4H_2O$ —पायरोलूसाइट को हाइड्रोक्लोरिक एसिड के साथ गरम करने पर क्लोरीन गैस निकलती है, और विलयन में मैंगनस क्लोराइड मिलता है—

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2 \uparrow$$

क्योंकि पायरोलूसाइट में लोहे के भी सूक्ष्म अंश होते हैं, अतः विलयन का रंग पीला रहता है। लोहे का क्लोराइड मैंगनस लवण को ठीक से मणिभीकृत नहीं होने देता। लोहे को इस प्रकार दूर करते हैं—छने हुये विलयन के दशमांश को सोडियम कार्बोनेट से अवक्षिप्त करते हैं। ऐसा करने पर फ़ेरिक हाइड्रौक्साइड और मैंगनस कार्बोनेट, $MnCO_3$, के अवक्षेप आते हैं। इस अवक्षेप को धो कर शेष विलयन में मिला देते हैं। फिर विलयन को उबालते हैं। ऐसा करने पर सभी लोहा हाइड्रौक्साइड बन कर नीचे बैठ जाता है, और मैंगनीज़ क्लोराइड विलयन में रहता है। विलयन को छान लेते हैं, और सुखा कर मणिभीकृत कर लेते हैं—

$$2FeCl_3 + 3MnCO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3MnCl_2 + 3CO_2$$

मैंगनस क्लोराइड जलग्राही गुलाबी रंग का अति विलेय पदार्थ है। २५° पर १०० ग्राम पानी में ७७·२ ग्राम निर्जल पदार्थ विलेय है। रुई को भूरा रंगने में इस लवण का उपयोग होता है। रुई को मैंगनस क्लोराइड में डुबो कर हलके कॉस्टिक सोडा के विलयन में छोड़ते हैं। फिर निचोड़ कर सुखाते हैं। जो मैंगनस हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त होता है, वह उपचित होकर भूरा रंग देता है।

मैंगनस कार्बोनेट, $MnCO_3$—मैंगनस लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट छोड़ने पर यह बनता है। इस अवक्षेप का पीलापन लिये हुये मांसल रंग होता है।

$$MnCl_2 + Na_2CO_3 = MnCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

मैंगनस कार्बोनेट का यह अवक्षेप कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में घुल जाता है क्योंकि विलेय मैंगनस बाइकार्बोनेट बनता है—

मैंगनस कार्बोनेट को हवा में गरम करने पर पहले मैंगनस ऑक्साइड बनता है, पर शीघ्र ही यह मैंगनीज़ द्विऑक्साइड बन जाता है—

$$MnCO_3 = MnO + CO_2$$
$$2MnO + O_2 = 2MnO_2$$

मैंगनस नाइट्रेट, $Mn(NO_3)_2$—मैंगनस कार्बोनेट पर हलके नाइट्रिक ऐसिड की प्रतिक्रिया से यह बनता है—

$$MnCO_3 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

यह अत्यन्त विलेय गुलाबी रंग का लवण है। गरम करने पर यह मैंगनस ऑक्साइड नहीं देता, बल्कि मैंगनीज़ द्विऑक्साइड देता है—

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

शुद्ध मैंगनीज़ द्विऑक्साइड इस विधि से आसानी से बनाया जा सकता है।

मैंगनस सलफाइड, MnS—यह एलेबेंडाइट (alabandite) अयस्क के रूप में पाया जाता है। मैंगनस कार्बोनेट और गन्धक के मिश्रण को गरम करने पर यह धूसर वर्ण का बनता है। मैंगनस सलफेट के विलयन में अमोनिया डाल कर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह मांस वर्ण का अवक्षेप देता है। यदि अमोनियम सलफाइड के आधिक्य का प्रयोग अवक्षेपण में किया जाय तो हरे रंग का मणिभीय सलफाइड बनता है।

मैंगनस सलफाइड ऐसीटिक ऐसिड में विलेय है, अन्य प्रबल अम्लों में भी घुलता है। (जस्ते का सलफाइड ऐसीटिक ऐसिड में विलेय नहीं है, इस प्रकार मैंगनीज़ और जस्ते के सलफाइडों का पृथक्करण किया जाता है)।

मैंगनस सलफेट, $MnSO_4$—पायरोलूसाइट और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण को रक्त ताप तक गरम करके यह बनाया जाता है—

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

पायरोलूसाइट का लोहा फेरिक सलफेट देता है जो रक्तताप होने पर अविलेय फेरिक ऑक्साइड देता है।

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

तपाने के बाद पानी छोड़ते हैं, जिसमें मैंगनस सलफेट घुल जाता है, विलयन को छान कर सुखा लेते हैं। मैंगनस कार्बोनेट और सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से भी इसे बना सकते हैं।

इसके त्रिनताक्ष गुलाबी मणिभों में ८–२७° तक के तापक्रम पर मणिभी-करण के ५ जलाणु होते हैं। ये मणिभ ताम्र सलफेट के समाकृतिक हैं। कुछ मणिभ $MnSO_4 . 7H_2O$ के भी बनते हैं जो ८° के नीचे स्थायी हैं। ये फेरस सलफेट मणिभ, $FeSO_4 . 7H_2O$, के समाकृतिक हैं। २७° के ऊपर के मणिभ $MnSO_4 . H_2O$ हैं।

मैंगनस सलफेट द्विगुण लवण भी बनाता है जैसे $K_2SO_4 . MnSO_4 . 6H_2O$, जो फेरस अमोनियम सलफेट, $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ के समाकृतिक हैं।

मैंगनस अमोनियम फॉसफेट, $Mn . NH_4 . PO_4 . H_2O$—मैंगनस लवण के अमोनियित विलयन में माइक्रोकॉसमिक लवण, $Na . NH_4 . HPO_4$, का विलयन डालने पर मणिभीय मैंगनस अमोनियम फॉसफेट का अवक्षेप आता है। यह तपाये जाने पर मैंगनस पायरोफॉसफेट, $Mn_2P_2O_7$ देता है—

$$2MnNH_4PO_4 = Mn_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

यह प्रतिक्रिया मैंगनीशियम पायरोफॉसफेट के समान की है।

मैंगनस ऑक्जेलेट, $MnC_2O_4 . 2H_2O$—मैंगनस लवण और ऑक्जेलेट लवणों के योग से बनता है। यह गरम करने पर पानी निकाल देता है, और तपाये जाने पर मैंगनस ऑक्साइड देता है—

$$MnC_2O_4 = MnO + CO + CO_2$$

मैंगनस कार्बाइड, Mn_3C—बिजली की भट्टी में पायरोलूसाइट को कोयले के आधिक्य के साथ तपाने पर यह बनता है। पानी के योग से यह मेथेन और हाइड्रोजन देता है—

$$Mn_3C + 6H_2O = CH_4 + H_2 + 3Mn(OH)_2$$

मैंगनीज़ बोरेट—मैंगनस सलफेट के विलयन में सुहागे या बोरेक्स का विलयन छोड़ने पर इसका अवक्षेप आता है। यह अनिश्चित संगठन का है। १००° पर इस अवक्षेप को सुखा लिया जाता है। इसका उपयोग पेंटों में शुष्कक (drier) के रूप में किया जाता है, क्योंकि इसकी उपस्थिति में अलसी के तेल का उपचयन आसानी से होता है। यह उत्प्रेरक का काम करता है। पेंटें इसकी उपस्थिति में शीघ्र सूख जाती हैं।

मैंगनिक लवण

[Manganic Salts]

मैंगनिक लवणों में मैंगनीज़ की संयोज्यता ३ है। मैंगनिक लवण बड़े अस्थायी हैं। इनका उपयोग भी कम है।

मैंगनिक क्लोराइड, $MnCl_3$—सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में यदि ठंढे तापक्रम पर ही मैंगनीज़ द्विऑक्साइड घोला जाय तो गहरे भूरे रंग का विलयन मिलता है, जो संभवतः मैंगनिक क्लोराइड का है—

$$2MnO_2 + 8HCl = 2MnCl_3 + 4H_2O + Cl_2 \uparrow$$

यह मैंगनिक क्लोराइड गरम किये जाने पर विभक्त हो जाता है—

$$2MnCl_3 = MnCl_2 + Cl_2 \uparrow$$

उपर्युक्त भूरे विलयन में त्रिक्लोराइड के अतिरिक्त कुछ चतुःक्लोराइड, $MnCl_4$, भी होता है। इन दोनों क्लोराइडों के द्विगुण लवण, जैसे $MnCl_3 . 2KCl$, और $MnCl_4 . 2KCl$, भी पाये जाते हैं।

यदि मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को कार्बन चतुःक्लोराइड में आलम्बित किया जाय और फिर हाइड्रोजन क्लोराइड गैस प्रवाहित की जाय, तो जो ठोस पदार्थ मिलता है उसमें संभवतः त्रिक्लोराइड, $MnCl_3$, होता है। इसे शुष्क ईथर द्वारा धोने पर बैंजनी रंग का विलयन मिलता है।

पानी के योग से ये क्लोराइड भूरा अवक्षेप देते हैं—

$$MnCl_3 + 2H_2O = MnO(OH) + 3HCl$$

मैंगनीज़ त्रिफ्लोराइड, MnF_3—मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को हाइड्रोफ्लोरिक ऐसिड में घोलने पर यह मिलता है। मैंगनीज़ चतुःफ्लोराइड भी द्विगुण लवणों के रूप में, जैसे K_2MnF_6, पाया जाता है।

मैंगनिक सलफेट, $Mn_2(SO_4)_3$—अवक्षिप्त मैंगनीज़ द्विऑक्साइड को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ १३८° पर गरम करने पर हरे चूर्ण के रूप में यह प्राप्त होता है। इसे रन्ध्रमय खपरे पर डालना चाहिये, जिससे द्रव सूख जाय और सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से धो कर १५०° तक गरम कर लेना चाहिये। यह पानी में घुल कर बैंजनी रंग का विलयन देता है।

यह फिटकरी भी देता है जैसे $K_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3 . 24H_2O$

मैंगनिक फॉसफेट, $MnPO_4 . H_2O$—मैंगनस सलफेट के विलयन में ऐसीटिक ऐसिड और फॉसफोरिक ऐसिड मिलावें, और फिर १००° पर पोटैसियम परमैंगनेट के द्वारा उपचित करें तो यह बनता है। इसके अवक्षेप का रंग हरा-धूसर है। यह पानी में अविलेय है। पर सान्द्र सलफ्यूरिक या फॉसफोरिक ऐसिडों में घुल कर यह बैंजनी रंग देता है।

मैंगनस सलफेट को फॉसफोरिक और नाइट्रिक ऐसिड के मिश्रण के साथ १५०° तक गरम करने पर भी बैंजनी विलयन मिलता है।

मैंगनो-और मैंगनि-सायनाइड,—मैंगनस लवण पोटैसियम सायनाइड के साथ पीले धूसर रंग का मैंगनस सायनाइड, $Mn(CN)_2$, का अवक्षेप देता है। यह अवक्षेप पोटैसियम सायनाइड के आधिक्य में विलेय है। इस पीले विलयन में पोटैसियम मैंगनोसायनाइड, $K_4Mn(CN)_6$, बनता है—

$$2KCN + MnSO_4 = Mn(CN)_2 \downarrow + K_2SO_4$$

$$4KCN + Mn(CN)_2 = K_4Mn(CN)_6$$

विलयन में से इस मैंगनोसायनाइड के मणिभ, $K_4Mn(CN)_6$, गहरे नीले रंग के मिलते हैं।

यदि मैंगनोसायनाइड के विलयन को हवा में सुखाया जायगा तो उपचित होकर थोड़ा सा मैंगनीज़ अवक्षिप्त हो जाता है। विलयन में पोटैसियम मैंगनि-सायनाइड, $K_3Mn(CN)_6$, रहता है, जिसके वाष्पीकरण पर मणिभ लाल रंग के मिलते हैं।

ये मणिभ क्रमशः पोटैसियम फेरोसायनाइड और फेरिसायनाइड के समाकृतिक हैं।

मैंगनीज़ लवणों का अनुमापन—मैंगनस लवणों के गरम विलयन में यशद ऑक्साइड, और यशद लवण छोड़ो, और फिर पोटैसियम परमैंगनेट से अनुमापन करो। मैंगनस लवण प्रतिक्रिया में अविलेय यशद मैंगनाइट बन कर नीचे बैठते जावेंगे। जब विलयन में हलका लाल रंग आ जाय तो समझना चाहिये कि प्रतिक्रिया पूरी हो गयी—

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O + 5ZnO$$
$$= 5ZnO.MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

टेकनीशियम, Tc, या मैसूरियम, Ma

[Technetium or Masurium]

मैंडलीफ ने अपने आवर्त्त संविभाग में मैंगनीज़ के समूह में दो स्थान रिक्त छोड़े थे (४३ वें और ७५ वें)। इससे स्पष्ट है कि वह विश्वास रखता था कि मैंगनीज़ के समान दो अन्य तत्त्व अवश्य विद्यमान हैं। मोसले (Moseley) के कार्य ने इस बात का समर्थन किया। १९२२ में कुमारी ईडा टके (Ida Tacke) और वाल्टर नोडक (Walter-Noddack) ने जर्मनी में इन दोनों तत्त्वों की खोज का काम आरम्भ किया। उन्हे विश्वास था कि ये तत्त्व मैंगनीज़ के आसपास के अयस्कों में ही मिलेंगे। उन्होंने इन अयस्कों से प्राप्त पदार्थों की एक्स-रश्मि से परीक्षा आरंभ की। सन् १९२५ में उन्होंने घोषणा की कि उन्हें दो नये तत्त्वों की विद्यमानता के प्रमाण मिले हैं। एक का नाम उन्होंने मैसूरियम (जर्मन औस्टमार्क के नाम पर) और दूसरे का रेनियम (राइन नदी के नाम पर) रक्खा। उन्होंने देखा कि ये तत्त्व प्लैटिनम अयस्कों में, कोलम्बाइट, टैंटेलाइट, गेडोलिनाइट और मॉलिबडेनाइट, में विशेष पाये जाते हैं।

इसी वर्ष कुछ दिनों के अनन्तर चेकोस्लोवेकिया के डोलेसेक (Dolesjek) और हेरोस्की (Heyrovsky) ने अपने आविष्कृत "पोलेरोग्राफ" से इन्हीं दो तत्त्वों की स्वतंत्र रूप से खोज की और उन्होंने इनका नाम क्रमशः एका-मैंगनीज और द्विमैंगनीज रक्खा।

मैसूरियम के कारण एक्स रश्मि की K–श्रेणी में तीन रेखायें ऐसी मिलती हैं, जो और किसी ज्ञात तत्त्व की नहीं हो सकतीं। ऐसा अनुमान है कि इस तत्त्व का केवल सूक्ष्मांश ही पृथ्वी पर विद्यमान है। पृथ्वी की पपड़ी में $१०^{-९}$ के बराबर। मैसूरियम इतनी मात्रा में पृथक् नहीं किया जा सका कि इसके यौगिकों की परीक्षा हो सके।

सन् १९४६ के लगभग सेग्रे (Segre) और उसके सहकारियों ने कृत्रिम विधि से ४३ परमाणु संख्या वाला तत्त्व बनाया, और उसका नाम टेकनीशियम, Tc, रक्खा। मॉलिब्डीनम को ड्यूटेरोन से संघर्ष कराया, तो प्रतिक्रिया में न्यूट्रोन निकला और टेकनीशियम बना—

$$^{९६}Mo_{42} + ^{२}D_{1} = ^{९७}Tc_{43} + ^{१}n_{0}$$

रेनियम, Re

[Rhenium]

इसकी खोज का इतिहास तो मैसूरियम के साथ दिया जा चुका है। सन् १९२९ में ६६० किलोग्राम मॉलिबडेनाइट से १ ग्राम रेनियम ईडा और वाल्टर नोडक ने तैयार किया (मैसूरियम और रेनियम के आविष्कार के अनन्तर ईडा टके और वाल्टर नोडक ने परस्पर विवाह संबन्ध स्थापित कर लिया)। फलतः रेनियम के यौगिकों की विस्तृत मीमांसा की जा सकी है।

रेनियम उन अयस्कों में अधिक है जिनमें मॉलिबडीनम है। कुछ मॉलिबडेनाइटों में $१०^{-५}$ भाग रेनियम है। यह अयस्कों में द्विसलफाइड के रूप में पाया जाता है। आज कल प्रतिवर्ष १०० ग्राम के लगभग रेनियम तैयार किया जाता है। जैसी आशा थी, उसके विपरीत, यह मैंगनीज़ अयस्कों में नहीं पाया जाता।

जिस मॉलिबडीनम अयस्क में यह होता है, उसे एक मास तक भाप और हवा के मिश्रण में गरम करके उपचित करते हैं। इस प्रकार मॉलिबडेट और **पर-रेनेट** (perrhenate) बन जाते हैं। पररेनेट पानी में विलेय हैं। विलेयन को गाढ़ा कर के जब ठंढा करते हैं, तो ताँबे, लोहे, जस्ते, आदि के लवण मणिभों के रूप में पृथक् हो जाते हैं। फिर पोटैसियम क्लोराइड डाल कर **पोटैसियम पररेनेट** का अवक्षेप लाया जाता है। इसे छान कर गरम कास्टिक सोडा के हलके विलयन में घोलते हैं। विलयन को ठंढा करके शुद्ध पोटैसियम पररेनेट के मणिभ मिलते हैं। रेनियम प्राप्त करने की यह व्यापारिक विधि है। वस्तुतः इसे पृथक् करना दुष्कर कार्य्य है।

धातुकर्म—पोटैसियम पररेनेट, $KReO_4$, को हाइड्रोजन के प्रवाह में ५००° तक गरम करने पर रेनियम धातु मिलती है—

$$2KReO_4 + 7H_2 = 2KOH + 6H_2O + 2Re$$

पानी से धो कर पोटाश को अलग कर देते हैं, और फिर १०००° तक गरम कर लेते हैं।

रेनियम धातु चूर्णावस्था में धूसर-श्याम वर्ण की होती है। ठोस रेनियम देखने में टंगस्टन सा मालूम होता है। शुद्ध धातु का द्रवणांक ३५००° के लगभग है। इसका घनत्व २०'८ है।

रेनियम चूर्ण १५०° के निकट हवा में उपचित होने लगता है। पर ठोस रेनियम पर हवा, पानी आदि का प्रभाव नहीं होता। नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का १०००° पर भी असर नहीं पड़ता। रेनियम सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में और गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में घुल जाता है। गले हुये क्षारों में उपचायकों की विद्यमानता में यह शीघ्र घुलता है।

यौगिक—रेनियम की –१ से +७ तक की संयोज्यतायें पायी जाती हैं। इसके निम्न ऑक्साइड ज्ञात हैं—Re_2O_7, ReO_3, ReO_2, Re_2O_3, ReO, H_2O. और $Re_2O. 2H_2O$. रेनियम धातु या इसके सलफाइड को ऑक्सीजन में २००°–३००° तक गरम करने पर सप्तौक्साइड, Re_2O_7, बनता है। यह पीला पदार्थ है। इसका द्रवणांक ३०१° है। यह अत्यन्त जलग्राही है। रेनियम धातु और सप्तौक्साइड को गरम करके लाल त्रिऑक्साइड, ReO_3, बनता है।

पोटैसियम पररेनेट, $KReO_4$, को जस्ते और हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से अपचित करके रेनियम द्विऑक्साइड, ReO_2, बनता है, जो काला होता है। यह सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर क्लोरोरेनस ऐसिड, H_2ReCl_6, देता है—

$$ReO_2 + 6HCl = H_2ReCl_6 + 2H_2O$$

रेनियम के दो सलफाइड, Re_2S_7 और ReS_2, पाये जाते हैं। दोनों काले हैं। यदि ३०% हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में सोडियम पररेनेट, $NaReO_4$, घोला जाय और फिर विलयन को हाइड्रोजन सलफाइड द्वारा संतृप्त किया जाय तो रेनियम सप्तसलफाइड का अवक्षेप आवेगा—

$$2NaReO_4 + 7H_2S + 2HCl = Re_2S_7 + 2NaCl + 8H_2O$$

यह सल्फाइड क्षारों में भी नहीं घुलता, और न अमोनियम सलफाइड में। केवल उपचायक ऐसिडों में घुल कर विभक्त हो जाता है।

गरम करने पर सप्त सलफाइड द्विसलफाइड, ReS_2, और गन्धक देता है—

$$Re_2S_7 = 2ReS_2 + 3S$$

रेनियम और गन्धक के योग से भी द्विसलफाइड बनता है। यह स्थायी

यौगिक है। सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में भी आसानी से नहीं घुलता। पर पोटैसियम नाइट्रेट-कार्बोनेट मिश्रण के साथ गलाया जा सकता है।

रेनियम धातु फ्लोरीन, क्लोरीन और ब्रोमीन से (आयोडीन से नहीं) सीधे संयुक्त हो सकती है। इस प्रकार षट्फ्लोराइड, ReF_6, बनता है जो पीला पदार्थ है—द्रवणांक १८·०८°, क्वथनांक ४७·६°। इस फ्लोराइड का हाइड्रोजन या गन्धक द्विऑक्साइड द्वारा अपचयन करें तो चतुः-फ्लोराइड, ReF_4, बनता है (द्रवणांक १२४°)।

रेनियम और क्लोरीन के योग से रेनियम पंचक्लोराइड, $ReCl_5$, बनता है जो हरा पदार्थ है, पर इसकी वाष्पें भूरे-लाल रंग की होती हैं। यह जल के संयोग से क्लोरीन, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और क्लोरोरेनस (chloro-rhenous) एवं पररेनिक, (perrhenic) ऐसिड देता है—

$$2ReCl_5 + H_2O = 2ReCl_4 + 2HCl + O \quad [\times 4]$$
$$2ReCl_4 + 5H_2O + 3O + 2HReO_4 + 8HCl$$
$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$
$$ReCl_4 + 2HCl = H_2ReCl_6 \quad [\times 6]$$

$$8ReCl_5 + 8H_2O = 2HCl + 2HReO_4 + Cl_2 + 6H_2ReCl_6$$

रेनियम पंचक्लोराइड गरम किये जाने पर त्रिक्लोराइड, $ReCl_3$, और क्लोरीन देता है—

$$ReCl_5 = ReCl_3 + Cl_2$$

त्रिक्लोराइड गहरे लाल रंग का पदार्थ है, पर इसकी वाष्पें हरी होती हैं। यह पानी में विलेय है, पर इसका विलयन विद्युत् चालक नहीं है।

रेनियम और ब्रोमीन के योग से ५००° पर त्रिब्रोमाइड, $ReBr_3$, बनता है। यह हरा रवेदार पदार्थ है।

रेनियम के ऑक्सिफ्लोराइड, ऑक्सिक्लोराइड, और ऑक्सिब्रोमाइड भी कई प्रकार के ज्ञात हैं।

रेनियम सप्तौक्साइड पानी में घुल कर पररेनिक ऐसिड, $HReO_4$, देता है। रेनियम धातु या इसके किसी भी निम्नतर ऑक्साइड को पानी में आलम्बित करके यदि हाइड्रोजन परौक्साइड, या ब्रोमीन जल से उपचित करें तब भी यह ऐसिड बनता है। यह प्रबल अम्ल है, और काफी सान्द्र किया

जा सकता है। इसमें धातुओं के ऑक्साइड या कार्बोनेट घुल कर **पररेनेट** लवण देते हैं। पोटैसियम पररेनेट (परक्लोरेट के समान) पानी में अविलेय है। शेष पररेनेट विलेय हैं।

५००° पर रेनियम द्विऑक्साइड कास्टिक सोडा के साथ **सोडियम रेनाइट,** $Na_2 ReO_3$, देता है।

प्रश्न

१. मैंगनीज़ और क्रोमियम यौगिकों की तुलना करो? मैंगनीज़ की स्थिति आवर्त्त संविभाग में क्या है, विवेचनापूर्वक लिखो।

२. मैंगनीज के कौन कौन ऑक्साइड ज्ञात हैं? इनके बनाने की सूक्ष्म विधियाँ लिखो, और इनकी प्रमुख प्रतिक्रियायें भी दो।

३. मैंगनीज के कौन से अयस्क हमारे देश में पाये जाते हैं? पायरोलूसाइट से पोटैसियम परमैंगनेट कैसे तैयार करते हैं?

४. श्लेष (कोलायडीय) मैंगनीज़ द्विऑक्साइड कैसे तैयार करते हैं? इसके गुण बताओ।

५. मैंगनस सलफेट, मैंगनीज़ पायरोफॉसफेट और मैंगनीज़ हाइड्रौक्साइड पोटैसियम परमैंगनेट से कैसे तैयार करोगे?

६. पोटैसियम परमैंगनेट बनाने की व्यापारिक विधि बताओ। आम्ल और क्षारीय विलयनों में इससे किस प्रकार उपचयन होता है?

७. मैंगनीज़ और इसके यौगिक की तुलना रेनियम और इसके यौगिकों से करो।

अध्याय २४

अष्टम समूह के तत्त्व— (१) लोहा

[Iron]

मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग के अष्टम समूह में अन्य समूहों की भाँति एक स्थान पर एक एक तत्व नहीं, प्रत्युत तीन तीन तत्त्व हैं। इस अष्टम समूह में तीन स्थानों पर तीन तीन तत्त्व हैं, इस प्रकार कुल ६ तत्त्व हैं। परमाणु संख्या के क्रम से ये तत्त्व एक ओर तो छठे और सातवें समूह के क—उपसमूह वाले तत्त्वों से संबन्धित हैं, और दूसरी ओर पहले और दूसरे समूह के ख—उपसमूह वाले तत्त्वों से। ये वस्तुतः लम्बे वर्गों के मध्य में हैं। नीचे की सारणी से यह बात व्यक्त होती है—

समूह ६ क	समूह ७ क	समूह ८			समूह १ ख	समूह २ ख
२४ क्रोमियम	२५ मैंगनीज़	२६ लोहा	२७ कोबल्ट	२८ निकेल	२९ ताँबा	३० जस्ता
५२.०१	५४.९३	५५.८४	५८.९४	५८.६९	६३.५७	६५.३८
४२ मॉलिबडीनम	४३ मैसूरियम	४४ रुथेनियम	४५ रेडि	४६ पैलेडियम	४७ चाँदी	४८ कैडमियम
९५.९५	९७.८	१०१.७	१०२.९१	१०७.७	१०७.८८	११२.४१
७४ टंग्सटन	७५ रेनिय	७६ ऑसिमियम	७७ इरीडियम	७८ प्लैटिनम	७९ सोना	८० पारा
१८३.९३	१८६.३१	१९०.२	१९३.१	१९५.२३	१९७.२	२००.६१

इससे स्पष्ट है कि एक ओर तो क्रोमियम से लोहे तक क्रमशः गुणों में अन्तर होता जाता है, और दूसरी ओर निकेल से जस्ते तक में लोहे और मैंगनीज़ में बड़ी समानता है, और निकेल और ताँबे में।

इसी प्रकार रुथेनियम तत्त्व का संबंध मॉलिबडीनम और मैसूरियम से एक ओर है, और दूसरी ओर पैलेडियम का संबंध चाँदी से बहुत है। गुणों का क्रमशः अन्तर इसी प्रकार टंग्सटन और रेनियम से लेकर ऑसमियम तक और फिर प्लैटिनम से लेकर पारे तक होता जाता है।

निकेल के साथ परमाणु भार के नियम का उल्लंघन कर दिया गया है। निकेल का परमाणु भार (५८·६९) कोबल्ट के परमाणुभार (५८.९४) से कम है, फिर भी निकेल और तांबे के यौगिकों की समानता देखते हुये कोबल्ट को पहले स्थान दिया गया है, और इसके बाद तांबे के पास निकेल को। परमाणु संख्या से इस अपवाद का समर्थन होता है।

अष्टम समूह में तीन तीन तत्व एक साथ क्यों रक्खे गये? यह इसलिये कि तीन तीन तत्वों के गुण परस्पर बहुत मिलते जुलते हैं। इनके परमाणु भारों में परस्पर अन्तर कम है (Fe ५५·८४, Co ५८·९४, Ni ५८·६९)। इनके द्रवणांक, आपेक्षिक घनत्व, आपेक्षिक ताप और परमाणु आयतन भी लगभग एक से हैं—

	Fe	Co	Ni	Os	Ir	Pt
द्रवणांक	१५३३°	१४८९·८°	१४५२°	२५००°?	२३५०°?	१७६४°
क्वथनांक	२४५०°	२३७५°	२३३०°	?	?	२४५०°
घनत्व	७·८६	८·८	८·९	२२·४८	२२·४२	२१·४५
आपेक्षिकताप	०·१०९	०·१०३	०·१०८	०·०३१	०·०३२३	०·०३२४
परमाणु आयतन	७·१	६·६	६·८	८·५	८·६	८·७

अष्टम समूह के तत्वों को देखने से पता चलता है कि ज्यों ज्यों परमाणु संख्या बढ़ती जाती है, इस समूह में तत्वों की धनात्मकता कम होती जाती है। पोटेन्शल (विभव) श्रेणी से भी यही बात व्यक्त होती है।

परमाणु संख्या	तत्व	आयनीकरण पोटेन्शल
२६	Fe	७·८
२७	Co	७·८
२८	Ni	७·६
४४	Ru	७·७
४५	Rh	७·७
४६	Pd	८·३
७६	Os	—
७७	Ir	—
७८	Pt	९·२

ज्यों ज्यों आयनीकरण पोटेन्शल बढ़ता जाता है, तत्व की क्रियाशीलता कम होती जाती है। प्लैटिनम तत्व इन सभी तत्वों में सबसे अधिक स्थायी और कम क्रियाशील है। लोहा, कोबल्ट और निकेल प्रकृति में कभी मुक्तावस्था

में नहीं पाये जाते पर ऑसमियम, इरीडियम और प्लैटिनम सदा मुक्तावस्था में ही पाये जाते हैं।

लोहे, रुथेनियम और ऑसमियम (जो उपविभाग में एक ही सीध में हैं) भी कई बातों में समान हैं। तीनों के संकीर्ण सायनाइडों के रवे समाकृतिक हैं। फेराइट और रुथेनाइट, $ध_2 FeO_3$ और $ध_3 RuO_3$, परस्पर समान हैं। फेरेट, $ध_2 FeO_4$; रुथेनेट, $ध_2 RuO_4$, और ऑसमेट, $ध_2 OsO_6$ भी कई बातों में समान हैं।

इसी प्रकार कोबल्ट, रोडियम और इरीडियम के एक से ही संकीर्ण एमिन, सायनाइड और नाइट्राइट बनाते हैं, और उनके सलफेट $र_2 (SO_4)_3$ एक सी ही फिटकरियाँ देते हैं। ये तीनों अष्टम समूह में एक सीध में ही हैं, अतः परस्पर मिलते जुलते हैं।

निकेल, पैलेडियम और प्लैटिनम में भी इसी प्रकार की समानतायें हैं। उनके संकीर्ण ऐमिन, सायनाइड और नाइट्राइट मिलते जुलते हैं।

संयोज्यतायें—अष्टम समूह के तत्वों की संयोज्यतायें परिवर्त्तन-शील हैं। विभिन्न यौगिकों में विभिन्न प्रकार की हैं। निकेल की संयोज्यता अधिकतर दो है, पर कुछ यौगिकों में, जैसे $K_2Ni(CN)_3$ और $NiCN$ में एक भी है। लोहे के ऑक्साइड में मैंगनीज़ के ऑक्साइडों के समान विभिन्न संयोज्यतायें पायी जाती हैं।

	ऑक्साइड	क्लोराइड
लोहा	FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 (FeO और Fe_2O_3)	$FeCl_2$, $FeCl_3$
कोबल्ट	CoO, Co_2O_3, Co_3O_4, CoO_2	$CoCl_2$, ($CoCl_3$)
निकेल	NiO, Ni_3O_4, NiO_2	$NiCl_2$ —
रुथेनियम	RuO, Ru_2O_3, RuO_2, (RuO_3), RuO_4	$RuCl_2$, Ru_2Cl_6, $RuCl_4$
रोडियम	RhO, Rh_2O_3, RhO_2	$RhCl_2$, Rh_2Cl_6
पैलेडियम	PdO, Pd_3O_3, PdO_2	$PdCl$, $PdCl_2$, $PdCl_4$
ऑसमियम	OsO, Os_2O_3, OsO_2, OsO_4	$OsCl_2$, $OsCl_3$, $OsCl_4$
इरीडियम	IrO ?, Ir_2O_3, IrO_2	$IrCl_2$, Ir_2Cl_6, $IrCl_4$
प्लैटिनम	PtO, Pt_3O_4, PtO_3	$PtCl_2$, $PtCl_3$, $PtCl_4$

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—नीचे हम इन तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम दे रहे हैं। इनमें से लगभग सभी तत्त्वों के ऋणाणु दो प्रकार के क्रमों में लगाये जा सकते हैं। एक में २ संयोज्यता व्यक्त की जाती है, और दूसरे में ३ या १।

२६ लोहा (Fe)—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^6. ४s^2 (फेरस Fe^{++})
१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^5. ४s^2. ४p (फेरिक) Fe^{+++}

२७ कोबल्ट (Co)—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^7. ४s^2 (कोबल्टस) Co^{++}

२८ निकेल (Ni)—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^8. ४s^2. (निकेलस) Ni^{++}

४४ रुथेनियम (Ru)—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^{10}. ४s^2. ४p^6. ४d^7. ५s
अथवा—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^{10}. ४s^2. ४p^6. ४d^6 ५s^2

४५ रोडियम (Rh)—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^{10}. ४s^2. ४p^6. ४d^8. ५s
अथवा— ४d^7. ५s^2.

४५ पैलेडियम (Pd)—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^{10} ४s^2. ४p^6. ४d^9. ५s
अथवा— ४d^8. ५s^2

७६ ऑसमियम (Os)—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^{10}. ४s^2. ४p^6.
४d^{10}. ४f^{14}. ५s^2. ५p^6. ५d^7. ६s
अथवा— ५d^6. ६s^2

७७ इरीडियम (Ir)—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^{10}. ४s^2. ४p^6. ४d^{10}.
४f^{14}. ५s^2. ५p^6. ५d^8. ६s
अथवा— ५d^7. ६s^2

७८ प्लैटिनम (Pt)—१s^2. २s^2. २p^6. ३s^2. ३p^6. ३d^{10}. ४s^2. ४p^6.
४d^{10}. ४f^{14}. ५s^2. ५p^6. ५d^9. ६s
अथवा— ५d^8. ६s^2

इनमें बाह्यतम कक्ष के ऋणाणु d^{6-8}. $s^2 \rightleftharpoons d^{7-8}$. s स्थिति में हैं। संयोज्यता वाले ऋणाणु अधिकतर s^2 हैं, पर फेरिक लवणों में s^2p है।

लोहे की क्रोमियम और मैंगनीज़ से समानतायें—लोह और इसके लवण अनेक बातों में क्रोमियम और उसके लवणों के समान हैं। प्रयोग-रसायन की गुणात्मक परीक्षा में लोहे का हाइड्रौक्साइड उसी वर्ग में अवक्षिप्त होता है, जिसमें क्रोमियम का। फेरिक हाइड्रौक्साइड के साथ साथ मैंगनीज़ का भी बहुधा सहावक्षेपण (coprecipitation) हो जाता है।

इन तीनों तत्त्वों के यौगिक रंगदार होते हैं। फेरिक लवण पीले, क्रोमिक हरे और मैंगनस लवण गुलाबी होते हैं। फेरस लवण हरे होते हैं। लगभग तीनों ही तत्त्वों के लवण –अस और –इक दो श्रेणियों के पाये जाते हैं। लोहे के –अस और –इक दोनों ही स्थायी हैं, पर इक अधिक स्थायी। क्रोमियम के इक लवण ही स्थायी हैं, परन्तु मैंगनीज़ के केवल –अस ही स्थायी हैं।

ये तीनों तत्त्व द्विगुण लवण और फिटकरियाँ बनाने में प्रसिद्ध हैं। इन द्विगुण लवणों में तीनों –अस और –इक रूप में पाये जाते हैं।

जैसे लोहे के सायनाइड संकीर्ण फेरोसायनाइड और फेरिसायनाइड, देते हैं, उसी प्रकार मैंगनोसायनाइड और मैंगनिसायनाइड, एवं क्रोमोसायनाइड और क्रोमिसायनाइड भी ज्ञात हैं। K_4 ध $(CN)_6$ और K ध-$(CN)_6$ (ध=Fe, Mn, या Cr)

मैंगनीज़ और लोहे के क्षारीय विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर दोनों के सलफाइड MnS और FeS के अवक्षेप आते हैं, जो हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय हैं। पर क्रोमियम के लवण सलफाइड का अवक्षेप नहीं देते।

क्रोमियम और लोहे के ऑक्साइड अवक्षिप्त हो जाने पर भी हलके नाइट्रिक ऐसिड में विलेय हैं, पर मैंगनीज़ का ऑक्साइड उपचित होकर MnO (OH) हो जाता है, और फिर यह हलके नाइट्रिक ऐसिड में नहीं घुलता।

मैंगनीज़ फॉसफेट ऐसीटिक ऐसिड (और सोडियम ऐसीटेट के मिश्रण) में घुल जाता है, पर लोहे और क्रोमियम के फॉसफेट इसमें नहीं घुलते। इन प्रतिक्रियाओं का उपयोग गुणात्मक विश्लेषण में किया जाता है।

मैंगनीज़ और क्रोमियम के लवण क्षार और उपचायक पदार्थों के मिश्रण के साथ गलाने पर मैंगनेट, और क्रोमेट देते हैं। लोहे के इस प्रकार के फेरेट नहीं बनते। फेरिक लवण स्वयं अच्छे उपचायक हैं। लोहे के फेराइट और फेरेट कुछ दूसरे ही प्रकार के हैं।

लोह समूह के तत्त्वों के भौतिक गुण—नीचे की सारणी में तुलना के लिये लोहे, कोबल्ट और निकेल धातुओं के गुणों का विवरण दिया गया है—

परमाणु संख्या	तत्व	संकेत	परमाणु भार	घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	आपेक्षिक ताप
२६	लोहा	Fe	५५·८४	७·८६	१५२७	२४५०°	०·१०६८३
२७	कोबल्ट	Co	५८·९४	८·७१८	१४९०°	२३७५ (३० मि. मी.)	०·१०३
२८	निकेल	Ni	५८·६९	८·९	१४५०°	२३३०°	०·१०८४२

इन धातुओं के कुछ अन्य गुणों की तुलना नीचे दी जाती है। समानता के लिये क्रोमियम, मैंगनीज़, ताँबे और जस्ते के भी अंक दिये गये हैं।

गुण	क्रोमियम २४	मैंगनीज़ २५	लोहा २६	कोबल्ट २७	निकेल २८	ताँबा २९	जस्ता ३०
विद्युत् बाधा (२०°)			१०		७·८	१·६९	५·७५ (०°)
तापचालकता (१८°)			०·१६१		०·१४२	०·९१८	०·२६५
तन्यता (हजार में)			५०–१६०		१५५	६०–७०	२२–३०
कठोरता (मोह-माप)	९·०		४–५		४·३	३·०	२·५
संकोचनीयता २०° (×१०⁶)	०·९	०·८४	०·६३		०·४०	०·७५	१·७

लोहा, Fe

लोहा हमारे देश की प्राचीन परिचित धातु है। इसको संस्कृत में अयस (जर्मनी में Eisen, आयसन) कहते हैं। लोगों को यह भी ज्ञात था कि लोहा चुम्बक की ओर खिंच आता है—इस चुम्बक को इसी कारण अयस्कान्त कहते हैं। लोहा प्राप्त करने की हमारे देश की पुरानी विधि यह थी कि लोहे के अयस्क के ढेर में कोयला मिलाते थे, और गरम करते थे, लोहा धातुओं में इतना मुख्य समझा जाता था कि कभी कभी "लोह" शब्द सभी धातुओं के लिये प्रयुक्त होता था जैसे पतञ्जलि के "लोह शास्त्र" में सभी धातुओं के तैयार करने की विधि दी है।

भारतवर्ष में आजकल लोहे के कई कारखाने हैं जैसे (१) बंगाल आयरन कंपनी, जो मनहरपुर स्टेशन के समीप की लोहे की खानों का उपयोग करती हैं; (२) इंडिया आयरन और एंड स्टील कंपनी जिसका कारखाना असन्सोल के निकट है, और सिंह भूमि की खानों के लोहे का उपयोग यहाँ होता है; (३) टाटा आयरन एंड स्टील कंपनी, टाटानगर जो अयस्क मध्यप्रान्त की द्रुग जिले से, सिंहभूमि से और केओनझर स्टेट से प्राप्त करती है; और (४) मेसर्स बर्ड एंड कम्पनी जो हेमेटाइट अयस्क को अधिकतर विदेशों में भेजती है। भारतवर्ष का अयस्क मुख्यतः **हेमेटाइट** (haematite) है, जो कई रूपों में पाया जाता है। इसमें ६०–६६ प्रतिशत लोहा, ०·०५–·०७ प्रतिशत फॉसफोरस, ०·१ प्रतिशत गन्धक, १·५–६ प्रतिशत सिलिका और ०·१५–०·५२ प्रतिशत मैंगनीज पाया जाता है। थोड़ा सा ऐल्यूमिना, मेगनीशिया और चूना भी किसी किसी में होता है। कुछ स्थानों के हेमेटाइट में मैंगनीज़ बिलकुल नहीं होता। टाटा कम्पनी प्रतिवर्ष ७ लाख टन लोहा तैयार करती है, और इंडिया आयरन एंड स्टील कम्पनी २ लाख टन के लगभग।

लोहे के अयस्क—अधिकतर लोहे के तीन प्रकार के अयस्क पाये जाते हैं—(१) ऑक्साइड अयस्क जैसे **लाल हेमेटाइट** (haematite), Fe_2O_3; **लिमोनाइट** (limonite) या भूरा हेमेटाइट, $2Fe_2O_3 . 3H_2O$; **मेगनेटाइट** (magnetite) या **चुम्बकीय ऑक्साइड**, Fe_3O_4.

(२) सल्फाइड अयस्क या **लोहमाक्षिक** (आयरन पाइराइटीज़ (pyrites) –FeS_2 ; **ताम्र-लोह माक्षिक**, $CuFeS_2$; **आर्सेनिकेल माक्षिक** (arsenical pyrites), FeAsS.

(३) कार्बोनेट अयस्क जैसे **सिडेराइट** (siderite) या **स्पैथिक** अयस्क (spathic ore), $FeCO_3$.

लोहा मुक्तावस्था में बहुत ही कम पाया जाता है। जो **उल्कायें** (meteorites) गिरती हैं, उनमें कभी कभी शुद्ध लोहा भी होता है। लोहे के अतिरिक्त उल्का पत्थरों में ३–३० प्रतिशत निकेल भी होती है। यह निकेल लोहे को उपचित होने से बचाये रखती है।

अयस्कों का शोधन—अयस्कों से धातु तैयार करने के पूर्व इनकी तैयारी कर लेना आवश्यक होता है। इस प्रारम्भिक क्रिया के तीन उपयोग

हैं—(१) अस्यक में जो कूड़ा कचरा मिला है वह दूर हो जाय। (२) अयस्क के टूट कर इतने छोटे छोटे टुकड़े हो जायं जिससे भट्टी के द्रावक भाग तक पहुँचने से पूर्व ही इनका अपचयन पूर्ण रीति से हो जाय, नहीं तो गल्य के साथ यह ऑक्साइड भी बह जायगा। यदि अयस्क में लोहे का कोई निम्नतर ऑक्साइड, FeO, हो, तो वह उपचित होकर Fe_2O_3 हो जाय, नहीं तो फेरस ऑक्साइड बालू से संयुक्त होकर फेरस सिलिकेट बन जायगा, जो गल्य के साथ बह जायगा।

अयस्क की प्रारम्भिक तैयारी की ४ श्रेणियाँ हैं—

(क) अयस्क का धोना—लोहे की जाली पर पानी के प्रवाह से अयस्क को धोआ जाता है। ऐसा करने पर इसमें लगी हुई मिट्टी, बालू और अन्य कूड़ा कचरा धुल जाता है।

(ख) चुम्बकीय सान्द्रीकरण—धुले हुये अयस्क को अब चुम्बकीय क्षेत्र में रखते हैं। ऐसा करने पर लोहे के अयस्क कण एक ओर खिंच आते हैं और अचुम्बकीय पदार्थ दूसरी ओर हट जाते हैं। इस प्रकार अयस्क का लोहे की अपेक्षा से सान्द्रीकरण हो जाता है।

(ग) निस्तापन (calcination)—भट्टी में छोड़ने से पूर्व अयस्क का अच्छी प्रकार निस्तापन करते हैं। अयस्क को हवा के आधिक्य में ~~गरम~~ करते हैं। यह प्रतिक्रिया चाहें तो खुले ढेरों में की जाती हैं, अथवा इस काम के लिये विशेष निस्तापन भट्टियों का प्रयोग किया जाता है।

हेमेटाइट अयस्क का बहुधा निस्तापन करना आवश्यक नहीं समझा जाता। पर स्पैथिक अयस्क ($FeCO_3$) का निस्तापन परम आवश्यक है। निस्तापन करने से अयस्क से कार्बन द्विऑक्साइड, पानी, और कुछ गन्धक दूर हो जाता है। अयस्क में थोड़ा सा जो शिलाजीत का सा पदार्थ होता है, वह भी निस्पातन प्रतिक्रिया में जल कर दूर हो जाता है। इस प्रकार निस्तप्त अयस्क पूर्व की अपेक्षा अधिक रन्ध्रमय हो जाता है, और अब इसका अपचयन करना और सुगम हो जाता है।

(घ) अयस्क का संघट्टीकरण (Sintering)—कभी कभी निस्तप्त अयस्क का संघट्टीकरण किया जाता है। इस प्रतिक्रिया में छोटे छोटे कण बड़े संघट्टों में परिणत हो जाते हैं। अयस्क को एक छिछले संदूक में जाली पर रखते हैं और नीचे से हवा का झोंका दिया जाता है। ऐसा विधान होता है कि ये संदूक घुमाये जा सकें, और इनका माल एक ओर गिराया जा सके।

इस प्रकार तैयार निस्तप्त और संघट्टित अयस्क को फिर वात भट्टी (blast furnace) में भेजते हैं।

चित्र १२९—वात भट्टी

वात भट्टी या ब्लास्ट फर्नेस—लोहा बनाने में वात भट्टी का उपयोग सन् १५०० के लगभग से होता आ रहा है। यह बाहर से इस्पात की मोटी चादर की बनी होती है। इसके भीतर आग्नेय ईंटों का अस्तर होता है। यह ५०–१०० फुट तक ऊँची होती है। इसके उदर (bosh) पर इसकी अधिकतम चौड़ाई लगभग २४ फुट होती है। इसके ऊपर के मुँह को बन्द करने और खोलने के लिये दुहरा "प्याला-शंकु विधान" (cup-cone arrangement) होता है। शंकु को ऊपर खींच लें तो यह प्याले में कस कर बैठ जाता है, जिससे भट्टी का कंठ मुंद जाता है। जंजीर ढीली कर दें, तो शंकु कंठ के नीचे लटक जाता है, और द्वार खुल जाता है। इस कंठ से शोधित अयस्क भट्टी के भीतर यथोचित समय पर डाला जाता है।

वात भट्टी के मुख्यतः तीन अंग हैं—

(१) कंठ बन्द करने और खोलने के लिये मुंह पर प्याला-शंकु।

(२) भट्टी का धड़ जिसके दो भाग होते हैं—नीचे का चौड़ा भाग "उदर" (bosh) कहलाता है, और ऊपर का भाग जो मुंह तक सँकरा होता जाता है। इसे हम ऊर्ध्व कहेंगे।

(३) पेंदे के निकट की अंगीठी (hearth) जो मूषा का भी काम करती है।

इन तीन अंगों के अतिरिक्त इस भट्टी में निम्न विधान भी होते हैं—

(क) अंगीठी के निचले भाग में एक छेद (hole) होता है, जिससे भीतर की गली हुई धातु बाहर निकालते हैं।

(ख) दूसरा द्वार (notch) जिसमें होकर "गलित" (slag) बाहर बहाया जाता है।

(ग) मोटे नल या टायर (tuyers) जिसके द्वारा हवा के झोंके भट्टी के भीतर भेजे जाते हैं।

(घ) गैसद्वार—भट्टी के भीतर बनी गैसों को बाहर निकालने का मार्ग।

भट्टी का धड़ पिटवाँ लोहे का बना होता है, और ढलवाँ लोहे के बने स्तम्भों पर यह थमा होता है।

भट्टी के 'उदर' में तापक्रम सबसे अधिक होता है। काँसे के चौरस बक्सों में जो आग्नेय ईंटों के अस्तर के साथ लगे होते हैं, पानी प्रवाहित किया जाता है, जिसमें टायरों द्वारा भीतर आने वाली हवा का तापक्रम वश में रहता है।

भट्ठी के मुँह से, जैसा कहा जा चुका है, अयस्क और कोयले का मिश्रण भट्ठी में गिराते हैं। भट्ठी का भोजन निस्तप्त खनिज (२½ टन), चूने का पत्थर (१८१२ हंडरवेट) और कोयला या कोक (१टन) है। इतने मिश्रण से १ टन लोहा प्राप्त होता है।

हवा का झोंका या वात—पुराने समय में अयस्क को कोयले के मिश्रण के साथ गरम करने का काम हाथ से धोंकी जाने वाली धोंकनियों से चल जाता था। पर आजकल के बड़े कारखानों में प्रति मिनट ३-५ पौंड दाब पर लगभग ५०,००० घन फुट हवा चाहिये। यह काम विशेष धोंकने वाले इंजिनों से लिया जाता है। कुछ इंजिन तो ऐसे हैं जो प्रति मिनट ६० हज़ार घन फुट हवा दे सकते हैं। जिन भट्ठियों में लकड़ी के कोयले का प्रयोग होता है, कम दाब की हवा से काम चल जाता है, जिनमें कोक या ऐन्थ्रेसाइट का व्यवहार होता है, उनमें अधिक दाब का झोंका चाहिये।

पहले तो भट्ठियों में हवा वायुमंडल के तापक्रम पर ही भेजी जाती थी, पर १८२७ में नीलसन (Neilson) ने यह उचित समझा कि हवा को भट्ठी में भेजने से पूर्व गरम कर लेने में अधिक लाभ है। तब से अब सभी कारखानों में हवा पहले ही गरम कर ली जाती है। ऐसा कर लेने के कई लाभ हैं—(१) कोक के स्थान में पत्थर के कोयले से ईंधन का काम चल सकता है। (२) भट्ठी के भीतर पहले की अपेक्षा अब कहीं कम ईंधन खर्च होता है, क्योंकि गरम हवाओं की गरमी भी काम आ जाती है। (३) भट्ठी पर नियंत्रण अधिक रहता है और बड़े संयम से यह काम करती है।

वात का तापक्रम कितना रक्खा जाय यह ईंधन पर और कैसा लोहा तैयार करना है, इस पर निर्भर है। यदि लकड़ी के कोयले का उपयोग करना है तो तापक्रम २५०°-३५०° तक रख सकते हैं। ऐन्थ्रेसाइट और कोक के लिये वात का तापक्रम ७००°-८००° तक रक्खा जा सकता है। यदि तापक्रम ऊँचा रक्खा जायगा तो लोहा अधिक धूसर रंग का होगा—इसमें कार्बन और सिलिकन अधिक मात्रा में होंगे।

वात को गरम करने के स्टोव—वात भट्ठी के लिये जिस हवा के झोंके का प्रयोग करना है, वह दो प्रकार से गरम की जा सकती है। (१) ढलवाँ लोहे के नलों में, और (२) ईंटों के बने पुनरुत्पादकों में।

(१) ढलवाँ लोहे के नलों के स्टोव—ये स्टोव ढलवाँ लोहे के बने होते हैं। इनमें तापक्रम ५५०° से ऊपर नहीं रक्खा जा सकता क्योंकि और ऊँचे तापक्रमों पर नल फट जाते हैं।

(२) ईंटों के बने पुनरुत्पादकों के स्टोव—कूपर स्टोव (Cowper stove)—इसमें वात भट्ठी के कंठ से निकली गैसें ही ले जायी जाकर स्टोव में जलायी जाती हैं। ये गैसें स्टोव के निम्न भाग में लायी जाती हैं, और हवा इनमें मिलायी जाती है। फिर ये जलायी जाती हैं। इनके जलने से बनी गैसें ऊपर उठती हैं। ये फिर एक पार्श्व में ईंटों की चिनायी के बने भाग में प्रवाहित करायी जाती हैं। ईंटों का यह भाग ऊपरी हिस्से में पहले गरम होता है, फिर धीरे धीरे यह गरमी नीचे की ओर बढ़ती है। जब यह गरमी स्टोव तक पहुँच जाय, गैस का स्रोत बन्द कर देते हैं। अब ठंढे वात के प्रवेश का वाल्व खोल देते हैं। यह ठंढी हवा ईंटों की चिनायी में होकर ज्यों ज्यों ऊपर बढ़ती है, गरम होती जाती है। इस प्रकार से गरम की गयी हवा वात भट्ठी में फिर प्रविष्ट की जाती है।

चित्र १३०—कूपर स्टोव

इस प्रकार वात भट्ठी में पैदा हुई गैसों की गरमी ही वात (हवा के झोंके) को गरम करने में काम आती है इसीलिये इस कूपर स्टोव का नाम **पुनरुत्पादक** (regenerative) स्टोव है।

वात का शुष्कीकरण—हवा के साथ कुछ न कुछ तो नमी रहती ही है। हवा का यह पानी तप्त कोयले के साथ निम्न प्रकार प्रतिक्रिया करता है—$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$। इस प्रतिक्रिया में स्पष्टतः कुछ ताप की क्षति होती है। इसका अर्थ है, कि कुछ ईंधन का अपव्यय। अतः यह आवश्यक है कि वात की आर्द्रता को दूर कर दिया जाय, ऐसा करने के तीन प्रकार हैं-(१) शीतलीकरण द्वारा जिससे हवा का पानी बरफ़ जम कर दूर हो जाय,

(२) कैलसियम क्लोराइड अथवा सिलिका जेल द्वारा पानी शोषित करके। (३) हवा का संकोच करने के अनन्तर इसे ठंढा किया जाय। सारांश यह है कि हवा में २ प्रतिशत से अधिक पानी कभी नहीं होना चाहिये।

वात भट्टी का प्रयोग और उसमें रासायनिक प्रतिक्रियायें—भट्टी के कंठ में जो शंकु है, उसे जंजीरों द्वारा नीचे करने पर कंठ का मुख खुल जाता है। इस मुख से भट्टी का भोजन, अर्थात् निष्तप्त लोह अयस्क, चूने का पत्थर और कोक या कोयले का मिश्रण भट्टी के उदर में डाला जाता है। नीचे भट्टी की अंगीठी में शुष्क तप्त वात प्रविष्ट होता है।

चित्र १३१—वात भट्टी की प्रतिक्रियायें

भट्टी के मुख के निकट तापक्रम ४००° से ७००° तक का होता है। यह भट्टी के धड़ का **अपचायक प्रान्त** (zone of reduction) है। इसके बाद भोजन जब इसके नीचे उतर आता है तो धड़ के उस प्रान्त में पहुँचता है, जहाँ तापक्रम ८००° से १२००° होता है। इसे **गलित रचना का प्रान्त** (zone of slag formation) कहते हैं। फिर जब पदार्थ ठीक भट्टी के उदर में अँगीठी के निकट पहुँचते हैं, तो वह प्रांत मिलता है जहाँ तापक्रम १२००°–१३००° होता है। इसे **द्रावण प्रान्त** (zone of fusion) कहते हैं।

भट्टी के कंठ से उदर तक सामग्री बहुत धीरे धीरे आ पाती है। ऐसा होने में २–३ दिन तक लग जाते हैं। यह समय इस बात पर निर्भर है कि कैसा लोहा बनाना है, और कैसे वात का उपयोग किया गया है।

अंगीठी में जो कोक या कोयला जलता है वह वात भट्टी के योग से

कार्बन एकौक्साइड देता है। यह गैस ऊपर को धड़ में उठती है। ऊपर से नीचे को आता हुआ द्रव इसके संपर्क में आकर अपचित होता है।

$$C + CO_2 = 2CO$$ (अंगीठी के ऊपर)

(१) ५००°–६००° के बीच में—

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

यह अपचयन दो पदों में होता है—४००° और ७००° के बीच में

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO$$

और फिर ७००° और ६००° के बीच में—

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

इस प्रकार अपचायक प्रान्त में लोहे का अयस्क लोहे में परिणत हो जाता है। पर साथ ही साथ यह कुछ धातु-लोहा कार्बन एकौक्साइड से प्रतिकृत होकर फिर ऑक्साइड बन जाता है—

$$3Fe + 4CO = Fe_3O_4 + 4C$$

$$2Fe + 3CO = Fe_2O_3 + 3C$$

इस प्रकार फेरिक ऑक्साइड, Fe_2O_3, और फेरस-फेरिक ऑक्साइड, Fe_3O_4, बनते हैं।

इस ऊपर के अपचायक प्रान्त में ही जो चूने का पत्थर अयस्क के साथ आया है, तप्त होकर चूना बन जाता है—

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

कार्बन द्विऑक्साइड गैस तो ऊपरी भाग के द्वार से निकल जाती है, और यह कैलसियम ऑक्साइड अयस्क में मिली बालू से संयुक्त होकर गलनीय कैलसियम सिलकेट बनाता है—

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

यह गल्य अंगीठे के पास बने हुये द्वार से बाहर बहा लिया जाता है।

भट्टी के उदर के पास रक्त तप्त पदार्थों का तापक्रम १२००°–१३००° होता है। यहाँ निम्न प्रतिक्रियायें भी साथ साथ होती हैं—

$$2CO = CO_2 \uparrow + C$$

(१) यह कार्बन अपचयन की प्रतिक्रिया को पूर्ण करता है, अर्थात् यदि कुछ अयस्क अब तक बिना अपचित हुये बच रहा हो, तो वह फिर यहाँ पूर्णतः अपचित हो जाता है।

(२) अयस्क के साथ में जो कुछ थोड़ा सा फॉसफेट भी हो, वह फॉसफोरस में अपचित हो जाता है। यह मुक्त फॉसफोरस लोहे के साथ फॉसफ़ाइड बनाता है—

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 10C = 3\,(2CaO\cdot SiO_2) + P_4 + 10CO$$

$$3Fe + P = Fe_3P$$

इस प्रकार वात भट्टी में तैयार लोहे में कुछ लोह-फॉसफाइड, और इसी प्रकार कुछ लोह सिलिसाइड, एवं लोह कार्बाइड भी मिले होते हैं। कुछ सलफाइड भी होता है। इन अशुद्धियों की मात्रा के ऊपर तैयार लोहे के गुण बहुत कुछ निर्भर हैं। अंगीठी में एक ओर को जो द्वार बना है, उससे यह गला हुआ लोहा बाहर बहा लिया जाता है, और इसे बालू के साँचों में ढाल लेते हैं। ढले हुये इस पदार्थ की आकृति शूकर के समान होने के कारण इसे शूकर-लोहा या पिग आयरन (pig iron) कहते हैं।

कभी कभी वात भट्टी से निकला गला हुआ लोहा इस्पात बनने के लिये सीधे कारखाने भेज दिया जाता है।

वात भट्टी द्वारा प्राप्त पदार्थ—वात भट्टी द्वारा चार प्रकार के पदार्थ प्राप्त होते हैं—(१) शूकर-लोहा, (२) गल्य, (३) भट्टी की गैसें, (४) भट्टी की रज।

शूकर लोहा (pig iron) **अथवा ढलवाँ लोहा** (Cast iron)—शूकर-लोहे का ही नाम ढलवाँ लोहा है। यह शुद्ध नहीं होता। इसमें १·५ से ४ प्रतिशत तक कार्बन होता है। इसके अतिरिक्त जैसा ऊपर कहा गया है, इसमें थोड़ा सा सिलिकन, फॉसफोरस, गन्धक, मैंगनीज़ आदि भी होते हैं।

Fe	९२–९५%	P	०·५–१%
C	३–४·३%	S	०·३–१%
Mn	०·२–१%	Si	१–२%

इसमें कुछ कार्बन तो लोह कार्बाइड, Fe_3C, (सीमेंटाइट) के रूप में और कुछ ग्रेफाइट के रूप में होता है। ग्रेफाइट वाला लोहा कुछ धूसर रंग का होता है।

गला हुआ ढलवाँ लोहा जब वेगपूर्वक ठंढा किया जाता है, तो इसमें सिलिकन कम और मैंगनीज़ अधिक होता है। ऐसी अवस्था में इसका नाम **श्वेत** (white) **शूकर-लोहा** होता है। लगभग सभी कार्बन कार्बाइड के

रूप में रहता है। यह भंगुर पदार्थ है और हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में पूर्णतः विलेय है। घुलने पर हाइड्रोजन और हाइड्रोकार्बन का मिश्रण बनता है—

$$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2$$
$$Fe_3C+6HCl=3FeCl_2+CH_4+H_2$$

यदि गले हुये ढलवाँ लोहे में कम से कम २·५ प्रतिशत सिलिकन हो, और यह धीरे धीरे ठंढा किया जाय तो इसका अधिकांश कार्बन ग्रेफाइट-पत्र के रूप में पृथक् हो जाता है। इस प्रकार प्राप्त लोहा मृदु होता है। इसे हलके हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलें तो हाइड्रोजन निकलता है, और ग्रेफाइट अविलेय बच जाता है। इस प्रकार के लोहे का नाम धूसर (grey) **शूकर-लोहा** है।

श्वेत और धूसर शूकर लोहे की बीच की अवस्था के लोहे का नाम **चितकबरा** (mottled) **शूकर-लोहा** है।

शुद्ध लोहे में ४·२५% तक कार्बन विलेय है, पर यदि मैंगनीज़ भी विद्यमान हो, तो और अधिक कार्बन घुल जाता है।

स्पीगल आयसन (Spiegel eisen)—और फेरोमैंगनीज—ये भी शूकर लोह हैं पर इनमें १० प्रतिशत से अधिक (३०-३२% तक) मैंगनीज़ होता है। तोड़ने पर चमकीला पृष्ठ निकलता है।

गल्य—गलित धातु के अतिरिक्त प्रतिक्रिया में जो अन्य गलित पदार्थ बनते हैं, वे गल्य कहलाते हैं। ये हलके होते हैं, अतः इनकी तह गली हुई धातु के ऊपर तैरती है। यह कैलसियम सिलकेट और ऐल्यूमीनियम सिलिकेट का मिश्रण होता है—

$$3(2CaO.SiO_2)+2Al_2O_3.3SiO_2$$

मूल अयस्क में सिलिकेट और ऐल्यूमीनियम की अशुद्धियाँ होती हैं जिनका दूर करना आवश्यक है। यदि अयस्क में कैलसियम की मात्रा पहले से ही काफी हो, और सिलिकेट न हो तो गल्य बनाने के लिये ऊपर से थोड़ी सी बालू छोड़नी पड़ती है, और यदि सिलिकेट अधिक हो तो चूना छोड़ना पड़ता है।

$$CaO+SiO_2=CaSiO_3$$
$$Al_2O_3+3SiO_2=Al_2(SiO_3)_3$$

कैलसियम और ऐल्यूमीनियम सिलिकेट गलनशील हैं। गल्यों का रंग श्वेत होता है, पर बहुधा इसमें थोड़ा सा हरापन, नीलापन, भूरापन या कालापन भी होता है।

वातभट्टी से निकली गैसें—भट्टी में अधिकतर तो कार्बन द्विऑक्साइड गैस बनती है, पर इसका बहुत कुछ अंश तप्त लोहे के संपर्क से फिर कार्बन-एकौक्साइड में अपचित हो जाता है।

$$3CO_2 + 2Fe = Fe_2O_3 + 3CO$$

वातभट्टी से निकली हुई गैसों का संगठन निम्न प्रकार हो जाता है—

नाइट्रोजन	६३%	मेथेन	१–३%
CO_2	५-८%	हाइड्रोजन	१-२%
CO	२४-३०%		

इन गैसों का उपयोग कूपर-स्टोवों में किया जाता है, जैसा कि कहा जा चुका है।

रज (Dust)—गैसों के साथ बहुत सी धूल या रज भी उड़ कर आती है। इस रज में अयस्क, द्रावक और ईंधन के कण होते हैं। भिन्न भिन्न कारखानों में भिन्न भिन्न विधियों से इस रज को इकट्ठा करने के विधान होते हैं—रज ग्राहक, तरह तरह के छन्ने और विद्युत् विसर्ग पर निर्भर विधियों का उपयोग होता है।

घनवर्धनीय या पिटवाँ लोहा (Malleable or wrought iron)—यह लगभग शुद्ध लोहा होता है। इसमें ०·१२ प्रतिशत तक कार्बन होता है। कुछ गल्य भी (२–३%) इसमें आखसित रहता है। इसकी रचना तन्तुमय होती है, अतः यह दृढ़ और घनवर्धनीय होता है। इसे हथोड़े से पीट कर बढ़ाया जा सकता है। यह ढलवाँ लोहे की अपेक्षा उच्चतर तापक्रम पर पिघलता है (१४००°–१५००°)। इसमें सम्पूर्ण घुली हुई अशुद्धियाँ ०·५ प्रतिशत से कम ही होती हैं।

पिटवाँ लोहा बनाने की दो प्रकार की विधियाँ हैं—(१) अयस्क से पिटवाँ लोहा, (२) ढलवाँ लोहे से पिटवाँ लोहा।

अयस्क से पिटवाँ लोहा—हमारे देश में पुरानी पद्धति अयस्क से सीधे पिटवाँ लोहा तैयार करने की है। जमीन पर ही छोटी छोटी भट्ठियाँ तैयार कर ली जाती हैं, जिनके निम्न भाग में दो छेद होते हैं। एक छेद से तो

खाल की धोंकनी से हवा भीतर भेजते हैं, और दूसरे छेद से गल्य और धातु बाहर निकालते हैं। भट्ठी जैसे ही तप उठती है अयस्क का चूरा और कोयला इसमें डालते हैं। ४–६ घंटे में रन्ध्रमय लोहा तैयार हो जाता है। यह पिटवाँ लोहा घन की चोट से बढ़ाया जा सकता है।

ढलवाँ लोहे या शूकर लोहे से पिटवाँ लोहा—जैसा पीछे कहा जा चुका है, ढलवें लोहे में कार्बन, सिलिकन, फॉसफोरस, गन्धक, मैंगनीज़ आदि अपद्रव्य सब मिल कर ५–८ प्रतिशत होते हैं। इसे क्षेपक या परावर्त्तक भट्ठी (reverberatory furnace) में गलाते हैं। गला कर इसमें सोडियम कार्बोनेट और कुछ मैंगनीज़ मिला देते हैं। ये पदार्थ गलनशील सलफाइड, फॉसफेट, सिलिकेट आदि बना देते हैं। कुछ द्रव्यों का उपचयन हो जाता है, और शुद्ध लोहा बच रहता है।

सन् १७८४ में कॉर्ट (Cort) ने पंकन-विधि, या पुडलिंग-विधि (Puddling process) का आविष्कार किया। इस विधि में क्षेपक भट्ठी का उपयोग किया जाता है। इस भट्ठी की दीवारों और फर्श पर फेरिक ऑक्साइड, (हेमेटाइट) का अस्तर होता है। यह ऑक्साइड ढलवाँ लोहे के कार्बन का अपचयन कर देता है—

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$

पिघले हुये लोहे में होकर कार्बन एकौक्साइड गैस के बुलबुले उठते हैं, और गले द्रव्य में उफान सा आता है।

"पंकन-विधि" के चार अंग हैं–(१) द्रावण अवस्था–इस अवस्था में लोहा गलता है, और सिलिकन, मैंगनीज और फॉसफोरस का उपचयन होता है। वह इस प्रकार अलग हो जाते हैं। इनका मैल या "पंक" काँछ-कर अलग कर दिया जाता है।

(२) **कथनावस्था**—इस अवस्था में लोह किट्ट (अर्थात् लोहे का ऑक्साइड) गले हुये पदार्थ में डाला जाया है। कुछ लोहे का ऑक्साइड भट्ठी के अस्तर से प्राप्त होता है। यह ढलवाँ लोहे के कार्बन से उपर्युक्त समीकरण के अनुसार प्रतिक्रिया करता है। कार्बन और सिलिकन का भी उसी प्रकार उपचयन हो जाता है। कार्बन एकौक्साइड का प्रत्येक बुदबुदा जब फूटता है, वह जल उठता है। इसे पंक ज्वाला या "पुडलर–मोम-बत्ती" कहा जाता है। जब सब कार्बन उड़ जाता है तो उबाल बन्द हो जाता है और धातु कड़ी पड़ जाती है।

(३) अन्तिम शोधनावस्था—इसमें शेष कार्बन और मैंगनीज़ दूर किया जाता है।

(४) गोलावस्था (Balling)—अब जो मृदु लोहा मिला उसके ७५–७० पौंड के गोले बना लिये जाते हैं। इन्हें फिर घन से पीट कर निचोड़ा जाता है जिससे इसके गल्य पदार्थ दूर हो जाते हैं।

इस्पात का व्यवसाय

[Steel industry]

वज्रायस् या इस्पात इस प्रकार का लोहा है जिसमें ढलवां या शूकर लोहे से कम पर पिटवाँ लोहे से अधिक कार्बन होता है। संसार का अधिकांश लोहा इस्पात बनाने के काम आता है। इस्पात में ०·५ से १·५ प्रतिशत से कम ही गन्धक होता है। मैंगनीज ०·५ प्रतिशत और सिलिकन ०·३ प्रतिशत तक इसमें होते हैं। इस्पात में कुछ अन्य धातुयें भी विभिन्न देशों में मिलायी जाती हैं। जैसे यदि ऐसी इस्पात बनानी हो जो धब्बे न डाले, तो उसमें क्रोमियम मिलाया जाता है। औजार बनाने की इस्पात में मैंगनीज, टंगस्टन और वैनेडियम मिलाते हैं।

वज्रायस्, स्टील या इस्पात बनाने की विधियाँ चार प्रकार की हैं—

(१) सीमेंटीकरण विधि— — "Cementation"

(२) अम्ल और भास्म परिवर्त्तक विधि—"Converter"

(३) आम्ल और भास्म खुली अंगीठी-विधि—"Openhearth"

(४) विद्युत् विधि—"Electrical"

सीमेंटीकरण विधि—इस्पात बनाने की यह सबसे प्राचीन विधि है। इस विधि में शुद्ध पिटवाँ लोहे के छड़ या लट्ठे काट लेते हैं, और फिर लकड़ी के कोयले में दबा कर सात दिन तक गरम होने देते हैं। पिटवाँ लोहा धीरे धीरे कार्बन की आवश्यक मात्रा ले लेता है। यह कार्बन संभवतः कार्बन एकौक्साइड द्वारा प्राप्त होता है।

$$11Fe + 3CO = 3Fe_3C + Fe_2O_3$$

इस विधि में छड़ या लट्ठे के भीतर के भाग पर क्रिया अधूरी रह जाती है, पृष्ठ भाग का लोहा इस्पात बन जाता है। अतः समस्त लोहे को गलाकर एकरस कर लिया जाता है, और फिर इसे ढाल लेते हैं। इस प्रकार बने इस्पात को

"भूषा-इस्पात" (Crucible steel) भी कहते हैं। छूरे और अन्य औज़ारों के बनाने में यह काम आती है।

बेसीमर इस्पात—जब से बेसीमर (Bessemer) ने सन् १८५५ में अपने अंडाकार परिवर्त्तक (Converter) का आविष्कार किया तब से इस्पात बनाने की विधि बड़ी सरल हो गई है। इस विधि में ढलवाँ या शूकर लोहा गलाया जाता है, और गले लोहे में होकर हवा धोंकी जाती है। ऐसा करने से ढलवाँ लोहे का अधिकांश कार्बन अपचित होकर कार्बन एकौक्साइड बन जाता है; और सिलिकन का सिलिका बन जाता है, जो धातु के साथ सिलिकेट गल्य बना कर ऊपर तैरने लगता है। यहाँ से यह काँछ कर अलग कर दिया जाता है।

चित्र १३२—बेसीमर परिवर्त्तक

$$2C + O_2 = 2CO$$
$$Si + O_2 = SiO_2$$
$$2Fe + O_2 + 2SiO_2 = 2FeSiO_3$$

इस विधि से फॉसफोरस को दूर करना कठिन है। अतः ऐसा शूकर लोहा ही लेना चाहिये जिसमें फॉसफोरस न हो (जैसे लाल हेमेटाइट से प्राप्त लोहा)।

बेसीमर की प्रारंभिक विधि में परिवर्त्तक के भीतर अस्तर गेनिस्टर (ganister) नामक पदार्थ का होता था जो बालू से बनाया जाता था। यह अस्तर लोहे के फॉसफोरस को दूर करने में समर्थ न था। बाद को गिलक्राइस्ट (Gilchrist) और थॉमस (Thomas) ने चूने और मेगनीशिया का अस्तर (कोलतार से सान कर) चढ़ाया। गले लोहे में हवा धौंकने के अनन्तर कुछ चूना इसमें और छोड़ा जाने लगा। गिलक्राइस्ट-थॉमस विधि से लोहे का फॉसफोरस पूर्णतः अलग किया जा सका—

$$4P + 5O_2 = P_2O_5$$

$$CaO + P_2O_5 = Ca(PO_3)_2$$

$$MgO + P_2O_5 = Mg(PO_3)_2$$

इन प्रतिक्रियाओं के आधार पर कैलसियम और मेगनीशियम फॉसफेट का मैल गले ताँबे के ऊपर आ गया।

यह उल्लेखनीय बात है कि इस भास्म अस्तर के उपयोग करने पर आवश्यक हो जाता है कि लोहे में सिलिका बहुत न हो, नहीं तो यह अस्तर के साथ कैलसियम सिलिकेट बना देगा, और अस्तर छूट जायगा। गिलक्राइस्ट विधि में गल्य में कैलसियम-मेगनीशियम फॉसफेट होते हैं जिनका उपयोग खाद के रूप में होता है।

इस्पात बनाने के लिये वात भट्टी से सीधा गला हुआ ढलवाँ लोहा बेसीमर परिवर्त्तक में भेजा जाता है, और इसमें हवा का प्रवाह आरंभ किया जाता है। हवा थोड़े से लोहे का उपचयन करके फेरस ऑक्साईड बनाती है। यह सिलिकन और मैंगनीज़ से प्रतिक्रिया करता है—

$$3FeO + Si = FeSiO_3 + 2Fe$$

$$Mn + FeO = Fe + MnO$$

जब तक ये प्रतिक्रियायें होती हैं, परिवर्त्तक के मुख से कोई ज्वाला नहीं निकलती। पर बाद को कार्बन के साथ प्रतिक्रिया आरंभ होती है—

$$Fe_3C + FeO = 4Fe + CO\uparrow$$

यह कार्बन एकौक्साइड परवर्त्तक के मुँह पर आकर जल उठती है। मुँह पर से बहुत बड़ी ज्वाला उठती है। जब ज्वाला शान्त पड़ जाय, तो समझना चाहिये कि ढलवाँ लोहा साफ़ हो गया है; इसमें कुछ लोह ऑक्साइड अवश्य मिला रहता है। इसे दूर करने के लिये इसमें थोड़ा सा स्पीगल आयसन (Spiegel eisen) अर्थात् शूकर लोहा जिसमें २०% के लगभग मैंगनीज़ हो, मिलाया जाता है। इसे मिलाने पर ज़ोरों से प्रतिक्रिया फिर आरंभ होती है। मैंगनीज़ लोह ऑक्साइड के ऑक्सीजन से संयुक्त हो जाता है—

$$Mn + FeO = Fe + MnO$$

यह मैंगनीज़ ऑक्साइड गल्य रूप में पृष्ठ पर आ जाता है। इसे अलग काँछ लेते हैं।

इस प्रकार जो लोहा तैयार हुआ उसे इस्पात कहते हैं। मृदु इस्पात का संगठन निम्न प्रकार होता है।

लोहा	९८·४%	फॉसफोरस	०·१%
कार्बन	०·४%	गन्धक	०·०६%
मैंगनीज़	०·६%	सिलिकन	०·१%

विवृत चुल्लि-विधि—Open-Hearth Process—इस्पात बनाने की यह विधि बड़े महत्व की है। सन् १८६३ में सीमेन्स (Siemens) ने और सन् १८६४ में मार्टिन (Martin) ने इसका प्रयोग किया। इस विधि में शूकर लोहा, लोहे के छीजन और लोह ऑक्साइड तीनों का मिश्रण अति उच्च तापक्रम तक गरम किया जाता है। इसकी प्रतिक्रियायें उसी प्रकार की हैं, जैसा कि पंकन विधि (Puddling process) की। इस विधि में लोह ऑक्साइड की प्रतिक्रिया कार्बन, सिलिकन, मैंगनीज़ और फॉसफोरस के साथ होती है। इन तत्वों के ऑक्साइड बनते हैं—

$$3C + Fe_2O_3 = 3CO + 2Fe$$

$$6P + 5Fe_2O_3 = 3P_2O + 10Fe$$

$$3Mn + Fe_2O_3 = 3MnO + 2Fe$$

चित्र १३३—सीमेन्स-मार्टिन विधि

कार्बन एकौक्साइड तो उड़ कर हवा के साथ जल उठता है। दूसरे ऑक्साइड P_2O_5, SiO_2, MnO, आदि अस्तर के साथ संयुक्त होकर

गल्य बनाते हैं। सिद्धान्त रूप से यह विधि सरल है पर व्यवहार की दृष्टि से यह सुगम नहीं है। इसके लिये आवश्यक है कि इतनी बड़ी भट्टी हो कि जिसमें १०० टन तक का लोहा श्वेत ताप कर गरम किया जा सके।

सीमेन्स मार्टिन विधि में भट्टी बाहर से ढलवाँ लोहे की होती है। और इसके भीतर ऐसी आग्नेय ईंटों का अस्तर होता है जिनमें सिलिका काफ़ी हो। भट्टी के फर्श पर या तो भास्म अस्तर (चूना और मेगनीशिया का) होता है या आम्ल-अस्तर (जैसे आग्नेय बालू का)। यदि लोहे में फॉसफोरस बहुत हो तो भास्म अस्तर का उपयोग करते हैं। भट्टी में लोहा, लोहे का छीजन और लोहे, के ऑक्साइड का मिश्रण रखते है। किसी "पुनरुत्पादक" से जिसकी ईंटों की जाली गैसों से ही गरम में की गई हो, "उत्पादक गैस" या प्रोड्यूसर गैस भट्टी में प्रविष्ट की जाती है। एक दूसरे पुनरुत्पादक से हवा भट्टी में प्रविष्ट कराते हैं। भट्टी के प्रकोष्ठ में हवा और उत्पादक गैस दोनों जलती हैं। इनके जलने पर प्रकोष्ठ का तापक्रम बहुत ऊँचा उठ जाता है। जलने पर जो गैसें बनती हैं उनके बाहर निकालने के लिये दो मार्ग होते हैं। इनसे ये तप्त गैसें निकल कर पुनरुत्पादकों को फिर गरम करने के काम आती हैं।

इस विधि में कई लाभ हैं। इस्पात का संगठन यथेष्ठ बनाया जा सकता है, लोहे के छीजन का भी इसमें उपयोग हो जाता है, और इस्पात एकरस बनती है। हाँ, इसमें ईंधन का खर्च अवश्य विशेष होता है, पर इस्पात इतनी अच्छी बनती है कि यह खर्च वसूल हो जाता है।

विद्युत् इस्पात—विद्युत् भट्टियों में तैयार की गई इस्पात बहुत शुद्ध होती है, इसमें गन्धक बिलकुल नहीं होता। ये भट्टियाँ ऊपर वाली भट्टियों में तैयार किये गये इस्पात को ही और अधिक शुद्ध करने के काम आती हैं। इन भट्टियों में भास्म-अस्तर होता है। गरम होने पर इनमें जब इस्पात गल जाती है, तो ऊपर से कुछ चूना, बालू और फ्लोरस्पार छोड़ा जाता है। भट्टी बन्द कर दी जाती है, जिससे लोहा ऑक्सीजन के संपर्क से बचा रहे। थोड़ी देर में प्रतिक्रिया पूरी हो जाती है। चूना इस्पात के कार्बन और गन्धक के साथ संयुक्त होकर कैलसियम कार्बाइड और सलफाइड बनाता है। भट्टी की अपचायक परिस्थितियाँ सम्पूर्ण ऑक्सीजन को दूर कर देती हैं।

यदि मिश्र-इस्पात तैयार करनी हो, तो इसी समय कुछ फेरो-मैंगनीज़ या फेरो-क्रोमियम छोड़ा जाता है।

अयस्क से लोहे की प्राप्ति

अयस्क
हेमेटाइट, या स्पैथिक लोहा

↓

धोना → मिट्टी पृथक्

↓

चुम्बकी सान्द्रीकरण

↓

निस्तापन → CO_2, H_2O, S और कार्बनिक पदार्थ पृथक्। FeO से Fe_2O_3 का बनना

↓

संघट्टीकरण

↓

चूने का पत्थर → **वात भट्टी** ← कोक और वात (दाब पर हवा)

↓

- गल्य Ca, Al-सिलिकेट
- **ढलवां लोहा (शूकर लोहा)**
- वात भट्टी की गैस → कूपर स्टोव में जाती है।
- रज

ढलवां लोहा | पंकन-विधि

Si, Mn, P पृथक् → गलाने पर

| Fe_2O_3

क्वथनावस्था → C और शेष Si और Mn पृथक्

↓

शोधनावस्था → शेष C और Mn पृथक्

| घन से आघात देकर और निचोड़ कर

गोलावस्था → गल्य पृथक्

↓

पिटवाँ लोहा

शूकर या ढलवाँ लोहा
- → बेसीमर परिवर्त्तक
  - → गल्य SiO_2
  - → C पृथक्
  - → **बेसीमर इस्पात**
- → विद्युत चुल्लि विधि (मेगनीशिया और चूने का अस्तर)
  - → CO के रूप में C पृथक्
  - → कैलसियम फॉसफेट रूप में Ca पृथक् (खाद)
  - → **इस्पात**

इस्पात

↓

विद्युत् भट्टी में

↓

अति शुद्ध इस्पात

वज्रायस् या इस्पात की प्रकृति—इस्पात लोहे का अति मूल्यवान रूप है। इसमें बल, कठोरता और दृढ़ता तीनों होती हैं। घन की चोट पर इसे झुकाया और बढ़ाया भी जा सकता है। इसे गरम करके, अथवा इस पर पानी चढ़ा कर या मृदु (टेम्पर) करके यथेच्छ दृढ़ और यथेच्छ मृदु भी किया जा सकता है। यह इसकी और विशेषता है।

जब इस्पात को धीरे धीरे ठंढा करते हैं या एनील करते हैं, यह सापेक्षतः मृदु होती है, इसे झुका सकते हैं, इसमें छेद कर सकते हैं, और यह मुड़ तो जाती हैं पर टूटती नहीं। पर यदि इस्पात को ७००° के लगभग ऊँचे तापक्रम पर गरम करके एक दम ठंढा करें, तो यह बहुत ही कठोर हो जाती है और भंगुर भी हो जाती है, इतनी भंगुर कि किसी उपयोगी काम में नहीं आ सकती। पर यदि इसी इस्पात को एक बार फिर सावधानी से गरम किया जाय, तो यह कम भंगुर और कम कठोर बन जाती है। इस प्रक्रिया को **मृदुकरण** या **टेम्परिंग** कहते हैं। ठीक तापक्रमों के प्रयोग से विभिन्न गुणों की इस्पात बनायी जा सकती है जिनका उपयोग भिन्न भिन्न कामों में हो सकता है। उदाहरणतः यदि चाकू या उस्तरे के लिये इस्पात बनानी है तो दुबारा थोड़ा ही गरम करना चाहिये। इस काम के लिये इस्पात कठोर होनी चाहिये। यह आवश्यक नहीं है कि यह चोट सह सके। पर यदि बसूले, आरी या फड़ुवे के लिये इस्पात बनानी हो तो दुबारा ऊँचे तापक्रम तक गरम करना चाहिये। इस काम के लिये जहाँ यह आवश्यक है कि इस्पात दृढ़ हो, यह भी आवश्यक है कि यह भंगुर न हो।

इस्पात की दृढ़ता कार्बन की मात्रा पर भी निर्भर है। साधारण इस्पात में ०.५ से १.५ प्रतिशत तक कार्बन होता है। मृदु इस्पात में ०.५ प्रतिशत से कम कार्बन होता है।

यहाँ यह भी ध्यान रखने योग्य बात है कि यदि ऊँचे तापक्रम तक इस्पात को तपा कर इसे पारे या ताप के अच्छे चालक किसी और द्रव्य में बुझावें तो जो इस्पात बनेगी वह अधिक कठोर और भंगुर होगी। पर तप्त इस्पात को पानी में बुझावें तो सापेक्षतः नरम और भंगुर इस्पात बनेगी। पर यदि तेल में बुझावें तो दृढ़ होगी पर भंगुर न होगी (क्योंकि तेल में बुझाने पर तापक्रम धीरे धीरे गिरता है)।

तप्त इस्पात का रूप-रंग देख कर ही पता चल जाता है कि इसका तापक्रम क्या है। यदि कठोर इस्पात के पृष्ठ पर पॉलिश की हो, और इसे

धीरे धीरे गरम करें तो तापक्रम के अनुसार इसके रंग बदलेंगे। पहले तो भूसी का सा हलका रंग आवेगा (२२०°) ; फिर यह रंग गहरा पड़ जावेगा (२३०°) ; गहरा पीला हो जावेगा (२४५°) ; फिर भूरा पड़ेगा (२५५°) ; फिर बैंजनी चितकबरा होगा (२६५°) ; फिर बैंजनी रंग हो जायगा (२७५°); फिर कासनी रंग का हो जायगा (२९५°) और अन्त में नीले रंग का हो जाता है (३२०°)। अनुभवी व्यक्ति इन रंगों को देख कर ही तापक्रम का अनुमान कर लेते हैं। इस्पात की बनी भिन्न भिन्न चीज़ों के लिये भिन्न भिन्न तापक्रम तक गरम करना चाहिये।

२२०° तक भाला, छुरा, डाक्टरी चाकू।
२३०° ,, छुरा, डाक्टरी शल्यास्त्र।
२४५° ,, कलम पेन्सिल बनाने के चाकू, लकड़ी काटने का औज़ार।
२५५° बसूला, आरी।
२६५° बसूला, जेबी चाकू।
२७५° रोटी काटने के चाकू, काँटे, छुरी।
२९५° तलवार, घड़ी की कमानी।

लोहे के रूपान्तर—जैसे गन्धक या फॉसफोरस के स्थायी और अस्थायी रूपान्तर होते हैं, उसी प्रकार लोहे के भी कई रूपान्तर ज्ञात हैं। यदि शुद्ध लोहे को ८९०° तक गरम किया जाय, तो इसके अणुओं की रचना में परिवर्त्तन हो जाता है।

साधारण शुद्ध लोहा ७६०° के नीचे स्थायी है और मृदु एवं चुम्बकीय है। पिटवाँ लोहा इसी प्रकार का है। इसे **ऐलफा-फेराइट** (alpha ferrite) कहते हैं। इसमें लोह कार्बाइड, Fe_3C, अधिक नहीं घुलता।

यदि लोहे को ९००° तक गरम किया जाय तो जो लोहा बनता है, वह चुम्बकीय नहीं होता। यह कार्बाइड **सीमेंटाइट** (cementite) के साथ ठोस विलयन बनाता है। इसे **गामा फेराइट** (gama ferrite) कहते हैं। लोहे को यदि १४००° तक गरम करें तो तीसरे प्रकार का लोहा बनता है जिसे **डेल्टा-फेराइट** (delta ferrite) कहते हैं। यह लोहा कार्बाइड को घोलने में असमर्थ है।

$$\text{ऐ० फेराइट} \overset{९००°}{\rightleftharpoons} \text{गा० फेराइट} \underset{१४००°}{\rightleftharpoons} \text{डे० फेराइट}$$

इसी प्रकार यदि डेल्टा फेराइट को ठंढा करें तो १४००° के नीचे यह गामा-फेराइट में परिणत होने लगता है, और फिर ९००° के नीचे ऐलफा-फेराइट में।

यदि द्रव लोहे को वेगपूर्वक बुझाया जाय तो यह लोह कार्बाइड (सीमेंटाइट) का ठोस विलयन बनाते हुये गामा-फेराइट में परिणत हो जायगा। यह एकरस कठोर और भंगुर इस्पात है। इसका नाम ऑस्टेनाइट (austenite) है।

पर यदि द्रव लोहे को धीरे धीरे ठंढा करें, तो लोह कार्बाइड (सीमेंटाइट) विभक्त हो जाता है। ऐसा होने पर लोहा ११३७° पर ठोस पड़ता है। इसमें लोह कार्बाइड के विभाजन से बना कार्बन ग्रेफाइट के पत्रों के रूप में रहता है।

यदि किसी इस्पात में कार्बन कम हो, तो कभी कभी धीरे धीरे ठंढा करने पर ऐसा लोहा प्राप्त होता है जिसमें शुद्ध लोहे (ऐ० फेराइट) के मणिभ एक दूसरे प्रकार के सूक्ष्म पत्राकार मणिभों से पृथक् हो जाते हैं। इन पत्राकार मणिभों में बारी बारी से लोहे और सीमेंटाइट (कार्बाइड) की तहें होती हैं। इन पत्राकार मणिभों को पर्लाइट (pearlite) कहते हैं।

नीचे के चित्र में लोहे पर कार्बन का प्रभाव चित्रित किया गया है।

चित्र १३४—लोह-कार्बन वक्र

क—शुद्ध (डे० फेराइट) लोहे का द्रवणांक

कख—द्रव लोहे के हिमांक पर कार्बन का प्रभाव (liquidus)

कग—ठोस लोहे के द्रवणांक पर कार्बन का प्रभाव (solidus)

ख—चलविन्दु (eutectic) (११२५°)
(ऑस्टेनाइट और सीमेंटाइट के बीच में)

खघ—सीमेंटाइट का विलेयता वक्र

चग—ऑस्टेनाइट में कार्बन की विलेयता
च = ०·८९% कार्बन

छच—गा० फेराइट ⇌ ए० फेराइट की परिवर्तन-शीलता (कार्बन के हिसाब से साम्य-तापक्रम पर प्रभाव)।

च—चल बिन्दु-ऐ० फेराइट और पर्लाइट के बीच में।

जझ—इस रेखा पर चुम्बकीय परिवर्तन होता है। (७६०°)

शुद्ध लोहे के गुण—प्रयोगशालाओं के काम का अतिशुद्ध लोहा शुद्ध फेरिक ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में तपा कर तैयार किया जा सकता है—

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

फेरस लवणों के विद्युत् विच्छेदन से भी अतिशुद्ध लोहा प्राप्त होता है।

शुद्ध लोहा सफेद रंग का होता है। यह ५२५° के लगभग तापक्रम पर पिघलता है। बिजली की भट्टियों में यह उबाला जा सकता है। इसका घनत्व ७·८५ है और आपेक्षिक ताप ०·११०। लोहे की विशेषता इसका प्रबल अनुचुम्बकत्व है, जिसे लोह-चुम्बकत्व (ferromagnetism) कहते हैं। पर लोहे के प्रति चुम्बक का यह विशेष आकर्षण ७६९° के नीचे ही होता है। अतः संभवतः यह ऐलफा-फेराइट लोहे का ही गुण हो। शेष गामा और डेल्टा-फेराइटों में जो उच्च तापक्रमों पर ही स्थायी हैं लोह-चुम्बकत्व नहीं पाया जाता।

लोहा ऑक्सीजन से शीघ्र संयुक्त होता है। इसका महीन चूर्ण हवा में जलता है, और ऑक्सीजन में तो बड़ी ही उग्रता से जलता है और चिनगारियों की फुलझड़ियाँ छूटती हैं। ऑक्सीजन के प्रति इस उग्रता का

उपयोग लोहे की मोटी मोटी चद्दरों को तोड़ने में किया जाता है। जिस स्थान पर से तोड़ना हो उसे ऑक्स-ऐसीटिलीन ज्वाला द्वारा श्वेत तप्त करते हैं। श्वेत ताप के अनन्तर ज्वाला में ऐसीटिलीन का प्रवाह रोक देते हैं। केवल ऑक्सीजन का प्रवाह पड़ने पर श्वेत तप्त लोहा कटने लगता है। जिस सीध में लोहे की चद्दर को चाहें, अब काटते जा सकते हैं।

लोहा क्लोरीन गैस में भी जलता है। प्रतिक्रिया में फेरिक क्लोराइड बनता है—

$$2Fe + 3Cl_3 = 2FeCl_3$$

अन्य हैलोजनों से भी यह संयुक्त होता है।
गन्धक की वाष्पों में यह जल कर फेरस सलफाइड बनाता है—

$$Fe + S = FeS$$

रक्त तप्त लोहा पानी की भाप के साथ प्रतिक्रिया करता है। ऐसी स्थिति में फेरसफेरिक (ferrosoferric) ऑक्साइड (चुम्बकीय ऑक्साइड) बनता है, और हाइड्रोजन मुक्त होता है—

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

लोहे पर वे ऐसिड जिनमें उपचायक गुण नहीं है, प्रतिक्रिया करके फेरस लवण और हाइड्रोजन देते हैं—

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

ढलवाँ लोहे और इस्पात में यदि कार्बाइड, फॉसफोरस, आर्सेनिक आदि अशुद्धियां भी हों तो वे ऐसिड के योग से गैसीय हाइड्राइड देंगी। (हाइड्रोकार्बन, फॉसफीन, आर्सीन आदि)। ये गैसें भी हाइड्रोजन के साथ निकलेंगी। अतः इस प्रकार प्राप्त हाइड्रोजन दुर्गन्धमय और विषैला होता है।

उपचायक ऐसिड लोहे के साथ अपचित हो जाते हैं। सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड लोहे के चूर्ण के साथ गरम होने पर फेरस सलफेट, और फेरिक सलफेट एवं गन्धक द्विऑक्साइड और गन्धक भी देता है—

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + SO_2$$

हल्का नाइट्रिक ऐसिड लोहे से अपचित होकर अमोनिया देता है। पर अधिक सान्द्र ऐसिड नाइट्रस ऑक्साइड, नाइट्रिक ऑक्साइड और

नाइट्रोजन परौक्साइड देते हैं। हलके ऐसिड के साथ फेरस नाइट्रेट, परन्तु सान्द्र ऐसिड के साथ फेरिक नाइट्रेट बनता है। प्रतिक्रियायें कुछ कुछ निम्न प्रकार हैं —

$$4Fe + 10HNO_3 = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
(हलका)

$$Fe + 6HNO_3 = Fe(NO_3)_2 + 3H_2O + 3NO_2$$
कुछ सान्द्र

सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में लोहा निश्चेष्ट (passive) हो जाता है। यदि लोहे को क्रोमिक ऐसिड या सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में डुबोयें, तो इसमें कुछ परिवर्त्तन नहीं होता। अब इसे निकाल लें, तो यह ऐसा निश्चेष्ट हो जाता है कि इसके साथ कुछ प्रतिक्रिया ही नहीं होती, अर्थात् अब यह ताम्र सलफेट के विलयन में से ताँबा मुक्त नहीं करता। बहुत संभव है कि यह निश्चेष्टता इसके ऊपर एक अदृष्ट तह फेरस-फेरिक ऑक्साइड, Fe_3O_4 के जम जाने के कारण हो।

लोहे की निश्चेष्टता क्लोरिक ऐसिड या हाइड्रोजन परौक्साइड में डुबोने पर भी उत्पन्न की जा सकती है। इसी प्रकार यदि किसी विद्युत्-विच्छेदन में लोहे को धनद्वार (ऐनोड) बनाया जाय, तब भी यह निश्चेष्ट हो जाता है।

यदि हम हलके सलफ्यूरिक ऐसिड विलयन के भीतर किसी निश्चेष्ट लोहे को सचेष्ट लोहे से छुआ दें तो निश्चेष्ट लोहे की निश्चेष्टता दूर हो जायगी। निश्चेष्ट लोहे को हाइड्रोजन के प्रवाह में भी गरम करने पर सचेष्टता वापस आ जाती है। इन प्रयोगों से स्पष्ट है कि निश्चेष्टता किसी आक्साइड की पतली तह बन जाने के कारण है।

लोहे के किट्ट या जंग (Iron rust)—यह सब जानते हैं कि बरसात के दिनों में जब हवा में नमी रहती है, लोहे की चीज़ में जंग आसानी से लग जाता है। गरमी की शुष्क ऋतु में ज़ंग देर में लगता है। यह ज़ंग Fe_2O_3 से लेकर $Fe_2O_3 . 3H_2O$ अथवा $Fe(OH)_3$ के संगठन के बीच का है। बहुधा इसका संगठन $2Fe_2O_3 . 3H_2O$ होता है।

यह स्पष्ट है कि हवा के अभाव में केवल पानी से लोहे में ज़ंग नहीं लगता। यदि पानी उबाल डाला जाय, जिससे इसकी घुली हवा निकल जाय, और फिर इसमें लोहे की कीलें डाली जायँ और उबले पानी की तह पर मोम या वैसलीन की तह जमा दी जाय (जिससे हवा पानी में न जा सके)

तो एक वर्ष में भी इन कीलों पर ज़ङ्ग न लगेगा। इसी प्रकार सर्वथा शुष्क वायु में, जिसमें पानी की थोड़ी सी भी भाप न हो, लोहे पर ज़ङ्ग नहीं लगता है।

यह भी देखा गया है कि अति-शुद्ध लोहे में ज़ंग नहीं लगता। ज़ङ्ग के लिये आवश्यक है कि इसमें कुछ अशुद्धियाँ हों। यह भी ठीक है कि कार्बन द्विऑक्साइड की विद्यमानता में ज़ङ्ग लगने की प्रतिक्रिया वेग से होने लगती है।

यदि किसी धातु के टुकड़े का एक भाग दूसरे भाग की अपेक्षा अधिक विद्युत्-धनात्मक होगा, तो धातु का टुकड़ा शीघ्र घुलने लगेगा (उसी प्रकार जैसे शुद्ध जस्ते का टुकड़ा ताँबे के संपर्क में आने पर ऐसिड में अति वेग से घुलने लगता है)। साधारण लोहे और इस्पात में बहुत सी अशुद्धियाँ होती हैं। इनके कारण ही लोहे की चीज़ों में ज़ङ्ग लगने के अनेक केन्द्रों का आविर्भाव होता है। यदि लोहे में अशुद्धि न हो, पर कहीं खुरच दो तो भी ज़ंग लगना आरंभ हो जायगा।

यदि एक ही लोहे के टुकड़े का एक भाग दूसरे की अपेक्षा अधिक विद्युत्-धनात्मक या ऋणात्मक हो, तो अधिक धनात्मक वाला भाग ऐनोड (धनद्वार) का काम करेगा, और दूसरा अधिक ऋणात्मक भाग कैथोड (ऋणद्वार) का काम करेगा। धनद्वार पर से ऋणाणु (ऐलेक्ट्रोन) निकलेंगे, और यहाँ का लोहा फेरस आयन (Fe^{++}) बन कर विलयन में चला जायगा।

ये ऋणाणु कैथोड (ऋणद्वार) की ओर आवेंगे। यहाँ ये ऑक्सीजन और पानी के योग से OH^- आयन बन वेंगे—

धनद्वार पर— $Fe = Fe^{++} + 2$ ऋ

ऋणद्वार पर— $H_2O + O + 2$ ऋ $= 2OH^-$

ऋणद्वार पर लोहे में कोई क्षति नहीं होती। इन प्रतिक्रियाओं के द्वारा उत्पन्न फेरस आयन और हाइड्रौक्सिल आयन परस्पर प्रतिक्रिया करके पहले तो फेरस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देंगी, पर यह अवक्षेप वायु के ऑक्सीजन से फेरिक हाइड्रौक्साइड में अपचित हो जायगा—

$$Fe^{++} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow$$

$$2Fe(OH)_2 + O + H_2O = 2Fe(OH)_3 \downarrow$$

यही फेरिक ऑक्साइड धातु पर जमा हो जाता है जिसे हम किट्ट या ज़ङ्ग कहते हैं।

इवान्स (Evans) के अनुसार विभिन्न-वायुता भी ज़ङ्ग लगने का कारण हो सकती है। यदि किसी सेल के एक भाग में ऐसा पानी रक्खें जिसमें काफी हवा घुली हो, और दूसरे भाग में ऐसा पानी जिसमें बिलकुल हवा न हो, और दोनों भागों में एक ही प्रकार के लोहे की छड़ डुबोयें, तो इन दोनों लोहों को तार से जोड़ देने पर मालूम होगा कि बिजली की धारा प्रवाहित होने लगी है। अर्थात् एक लोहा दूसरे की अपेक्षा अधिक धनात्मक हो गया है। हवा वाले पानी में जो लोहा था वह कैथोड (ऋणद्वार) बन गया है, और बिना हवा वाले पानी का लोहा ऐनोड (धनद्वार) है। अतः क्षति बिना हवा वाले भाग पर आरंभ होती है (यहाँ का लोहा फेरस आयन बन कर विलयन में जाता है)। यह फेरस आयन पूर्व समीकरण के अनुसार हवा के ऑक्सीजन से योग से होने पर फेरिक ऑक्साइड का अवक्षेप देगी।

लोहे के ऑक्साइड

लोहे के तीन ऑक्साइड प्रसिद्ध हैं।

(१) फेरस ऑक्साइड, FeO—इसमें लोहे की संयोज्यता दो है। इसके लवण फेरस (ferrous) कहलाते हैं—फेरस सलफेट, $FeSO_4$ आदि।

(२) फेरिक ऑक्साइड, Fe_2O_3—इसमें लोहे की संयोज्यता तीन है। इसके लवण फेरिक (ferric) कहलाते हैं—फेरिक क्लोराइड, $FeCl_3$, आदि। ये अति सान्द्र क्षारीय विलयनों के साथ अस्थायी फेराइट (ferrite) जैसे $Na_2Fe_2O_4$, भी देते हैं। अर्थात् इस ऑक्साइड में क्षीण अम्ल-गुण भी हैं।

(३) फेरोसो-फेरिक ऑक्साइड, Fe_3O_4—इसमें लोहे के एक परमाणु की संयोज्यता दो है, और दो परमाणुओं की तीन है। इसे फेरस फेराइट $Fe''(Fe'''O_2)_2$ भी माना जा सकता है।

इन तीन ऑक्साइडों के अतिरिक्त एक चौथे ऑक्साइड की भी कल्पना की जा सकती है। यह त्रिऑक्साइड, FeO_3, है, जो स्वयं तो नहीं पाया जाता पर इससे बने अस्थायी फेरेट मिलते हैं जैसे K_2FeO_4

फेरस ऑक्साइड, FeO—यह ऑक्साइड कठिनाई से बनाया जाता है। फेरिक ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में ३००° पर गरम करने पर यह बनता है—

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + H_2O$$

यह फेरस ऑक्ज़ेलेट को गरम करके भी बनाया जा सकता है (फेरस सलफेट के विलयन में अमोनियम ऑक्ज़ेलेट मिलाने पर फेरस ऑक्ज़ेलेट बनता है)—

$$FeC_2O_4 = FeO + CO + CO_2$$

फेरस ऑक्ज़ेलेट को उबलते हुये कॉस्टिक पोटाश के विलयन में डालने पर यह अवक्षिप्त होता है—

$$FeC_2O_4 + 2KOH = FeO + H_2O + K_2C_2O_4$$

यह काला चूर्ण है, जो हवा के अभाव में १४२०° पर पिघलता है। हवा में गरम करने पर यह जल उठता है—

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$$

फेरस ऑक्साइड और लोहे के चूरे का मिश्रण फुलझड़ियाँ बनाने के काम आता है।

फेरस ऑक्साइड को हाइड्रोजन में ७००°–८००° पर गरम करें तो लोहा मिलता है—

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O$$

फेरस हाइड्रौक्साइड, $Fe(OH)_2$ —फेरस लवणों के ठंडे विलयन में क्षारों का विलयन मिलाने पर फेरस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है। यदि हवा के नितान्त अभाव में अवक्षेपण किया जाय, तो अवक्षेप का रंग सफेद होगा। हवा की उपस्थिति में इसका रंग आरंभ में हरा, $Fe_3(OH)_8$, और अन्त में फेरिक हाइड्रौक्साइड, $Fe(OH)_3$, बनने पर भूरा हो जाता है—

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$$

इसे शुष्क रूप में बनाना कठिन है। अन्य फेरस यौगिकों के समान यह अच्छा अपचायक पदार्थ है।

फेरिक ऑक्साइड, Fe_2O_3—प्रकृति में जो हेमेटाइट, Fe_2O_3, पाया जाता है वह फेरिक ऑक्साइड है। लिमोनाइट, $2Fe_2O_3$, $3H_2O$, भी जल युक्त फेरिक ऑक्साइड है। लोह माक्षिक, FeS_2, को गरम करने पर भी फेरिक ऑक्साइड बनता है—

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

फेरस सलफेट को तपाने पर भी फेरिक ऑक्साइड, बच रहता है–

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

प्रयोगशाला में फेरिक लवणों को क्षार के साथ प्रतिकृत करके फेरिक ऑक्साइड मिलता है—

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

इसका लाल चूर्ण आभूषणों और रत्नों को मांज कर साफ करने के काम में आता है। इसे रूज़ (rouge) कहते हैं।

फेरिक ऑक्साइड लाल से लेकर काले तक अनेक रंगों का बनता है। इसका रंग बनाने और तपाने की विधि पर निर्भर है। यह बड़ा स्थायी पदार्थ है, हवा-पानी का इस पर असर नहीं होता। हाइड्रोजन अथवा कार्बन एकौक्साइड के प्रवाह में गरम करने पर यह पहले तो फेरस ऑक्साइड, और अन्त में लोहा देता है—

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

कम तापक्रम तक तपाया गया फेरिक ऑक्साइड तो अम्लों में विलेय है, पर यदि ६५०° के ऊपर दहका लिया जाय, तो फिर यह अम्लों में नहीं घुलता (सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में बिलकुल नहीं, सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में धीरे धीरे)।

फेरिक ऑक्साइड का उपयोग पेंटों में किया जाता है।

फेरिक हाइड्रौक्साइड, $Fe(OH)_3$—प्रकृति में यह कई हाइड्रेटों के रूप में पाया जाता है। लोहे के किट्ट में या **गोथाइट,** (goethite) में यह $Fe_2O_3 \, H_2O$.

के रूप में मिलता है। अमोनिया और फेरिक लवणों के विलयनों के योग पर जो लुआबदार अवक्षेप आता है, वह मुख्यतः $Fe(OH)_3$ है—

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > Fe—OH$$

यह अम्लों में आसानी से घुलता है—

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$

उबलते पानी में थोड़ा सा सान्द्र फेरिक क्लोराइड विलयन डालने पर श्लेष या कोलायडीय फेरिक हाइड्रौक्साइड, विलयन मिलता है। इस पर घनात्मक आवेश है—

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$$

इसे अपोहन (dialysis) द्वारा शुद्ध किया जा सकता है।

फेरिक हाइड्रौक्साइड के ताज़े अवक्षेप को ऐसीटिक ऐसिड में घोल कर अपोहन (dialysis) करने पर भी फेरिक हाइड्रौक्साइड का कोलायडीय विलय (sol) मिल सकता है। ग्लिसरीन, शक्कर आदि से यह विलय और अधिक स्थायी बनाया जा सकता है।

फेरोसोफेरिक ऑक्साइड, Fe_3O_4—यदि लोहे को ऑक्सीजन में जलावें अथवा यदि लोहे को पानी की भाप के प्रवाह में तपावें, तो यह बनता है—

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2O$$

इसे लोहे का **चुम्बकीय ऑक्साइड**, भी कहते हैं। प्रकृति में यह **मेगनेटाइट** के रूप में मिलता है, अर्थात् जिन प्राकृतिक पत्थरों में चुम्बकीय गुण होते हैं, वह फेरोस फेरिक ऑक्साइड हैं। ये पत्थर लोहे के चूरे को अपनी ओर खींच सकते हैं, और इनके लम्बे टुकड़े लटकाने पर उत्तर दक्षिण दिशा में ठहरते हैं।

प्रयोगशाला में जितना ऊँचा तापक्रम संभव है, उतने तक हवा में गरम करने पर इस ऑक्साइड में कोई परिवर्त्तन नहीं होता। १३००° के ऊपर यह फेरिक ऑक्साइड में परिणत हो जाता है।

हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से फेरोसो-फेरिक ऑक्साइड फेरस क्लोराइड और फेरिक क्लोराइड देता है—

$$Fe_3O_4 + 8HCl = 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O$$

नाइट्रिक ऐसिड की इसके साथ प्रतिक्रिया नहीं होती।

फेरस ऐसिड, $HFeO_2$ या $FeO(OH)$—यह सोडियम फेराइट और पानी के योग से बनता है।

$$NaFeO_2 + H_2O = NaOH + HFeO_2$$

फेरिक ऑक्साइड और कास्टिक सोडा के मिश्रण से सोडियम फेराइट, $NaFeO_2$, बनता है—

$$Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O$$

फेरेट (Ferrate) और फेरिक ऐसिड (Ferric acid), H_2FeO_4—यदि १ भाग लोहे का चूरा और २ भाग शोरा मिला कर गलाया जाय, और फिर गले पदार्थ को ठंढा करके पानी में घोलें तो बैंजनी रंग का विलयन मिलता है। (स्टाल, Stahl १७०२)। सन् १८४१ में फ्रेमी (Fremy) ने यह दिखाया कि यह विलयन फेरिक ऐसिड का पोटैसियम लवण है।

यदि कास्टिक पोटाश के विद्युत् विच्छेदन से ढलवाँ लोहे का ऐनोड (धनद्वार) लिया जाय, तो भी ऐसा ही बैंजनी विलयन मिलता है।

$$2KOH + Fe + 3O = K_2FeO_4 + H_2O$$

कास्टिक पोटाश के विलयन में फेरिक हाइड्रौक्साइड आलम्बित किया जाय और फिर क्लोरीन गैस प्रवाहित करें, तो भी पोटैसियम फेरेट बनेगा—

$$2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Cl_2 = 2K_2FeO_4 + 6KCl + 8H_2O$$

पोटैसियम फेरेट के लाल विलयन में बेरियम क्लोराइड छोड़ने पर बेरियम फेरेट, $BaFeO_4H_2O$, का लाल अवक्षेप आता है, जो काफी स्थायी है—

$$BaCl_2 + K_2FeO_4 = BaFeO_4 + 2KCl$$

फेरस लवण

[Ferrous Salts]

फेरस ऑक्साइड अम्लों के योग से फेरस लवण देता है। यह लवण निर्जल अवस्था में सफेद और सजल होने पर हलके हरे होते हैं। इनमें एक विचित्र कषाय स्वाद होता है। यह थोड़ी सी मात्रा में विषैले नहीं है। सभी फेरस लवण अच्छे अपचायक होते हैं।

$$FeSO_4 \rightleftharpoons Fe^{++} + SO_4^{--}$$

आम्ल विलयनों में इनका उपचयन निम्न प्रकार होता है —

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

अर्थात्

$$2Fe^{++} + 2H^{+} + O = 2Fe^{+++} + H_2O$$

यदि अम्ल न विद्यमान हो, तो भास्म लवण बनते हैं।

फेरस लवणों का उपचयन वायु के ऑक्सीजन, नाइट्रिक ऐसिड, हाइड्रोजन परौक्साइड, हैलोजन, परमैंगनेट, द्विक्रोमेट आदि के साथ होता है—

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO + 3O$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad [\times 3]$$

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$$

फेरस लवणों का पानी में विलयन धीरे धीरे उदविच्छेदित होकर पहले तो फेरस हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देता है, जो शीघ्र ही उपचित होकर भूरा पड़ जाता है। यदि विलयन में हलका सलफ्यूरिक ऐसिड छोड़ दिया जाय तो यह स्थायी रहेगा—

$$2FeSO_4 + 4H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)_2 + 2H_2SO_4$$

$$2Fe(OH)_2 + O + H_2O = 2Fe(OH)_3$$

फरस लवण स्वर्ण लवणों और रजत लवणों को अपचित करके सोना और चांदी देते हैं—

$$Au^{+++} + 3Fe^{++} = 3Fe^{+++} + Au\downarrow$$

$$Ag^{+} + Fe^{++} = Ag\downarrow + Fe^{+++}$$

मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन फेरस विलयन की उपस्थिति में प्रकाश की विद्यमानता में मरक्यूरस क्लोराइड हो जाता है—

$$2Fe^{++} + 2Hg^{++} + 2Cl^{-} = 2Fe^{+++} + Hg_2Cl_2\downarrow$$

फेरस लवण नाइट्रिक ऑक्साइड के साथ काले या भूरे रंग के यौगिक (जैसे $FeSO_4 . NO$, $FeCl_2 . NO$ आदि) बनाते हैं। यह भूरा रंग संभवतः $[Fe. NO]^{++}$ आयन के कारण होता है।

फेरस लवण हाइड्रोजन सलफाइड के साथ फेरस सलफाइड का काला अवक्षेप देते हैं—

$$Fe^{++} + S^{--} = FeS\downarrow$$

पर, यह अवक्षेप हलके अम्लों में भी विलेय है। यह अवक्षेपण क्षारीय

विलयनों में ही पूर्णतः होता है। फेरस सलफाइड की विलेयता ५.८७× १०⁻⁵ ग्राम प्रति लीटर (१७° पर) है।

फेरस लवण पोटैसियम फेरिसायनाइड के साथ टर्नबुल-नील (Turnbull's blue) रंग देते हैं—

$$3Fe^{++} + 2Fe(CN)_6^{---} = Fe_3 [Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

फेरस कार्बोनेट, $FeCO_3$—प्रकृति में यह स्पैथिक लोह अयस्क के रूप में पाया जाता है। यदि वायु से रहित फेरस सलफेट विलयन में वायु से रहित सोडियम कार्बोनेट का विलयन मिलाया जाय तो यह श्वेत अवक्षेप के रूप में आता है—

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

हवा के प्रवाह से यह अवक्षेप धीरे धीरे हरा और अन्त में भूरा पड़ जाता है।

कार्बन द्विऑक्साइड के प्रवाह में यह अवक्षेप घुल कर विलेय अस्थायी **फेरस बाइकार्बोनेट, $Fe(HCO_3)_2$**, देता है। यह भी हवा में उपचित होकर लाल अवक्षेप फेरिक हाइड्रौक्साइड का देता है —

$$2Fe(HCO_3)_2 + O = Fe_2O_3 + 4CO_2 + H_2O$$

वनस्पतियों का लोहा अधिकतर विलेय बाइकार्बोनेट के रूप में ही प्राप्त होता है।

फेरस नाइट्रेट, $Fe(NO_3)_2 . 6H_2O$—फेरस सलफेट और लेड नाइट्रेट की तुल्य मात्राओं को हलके एलकोहल की उपस्थिति में साथ साथ पीसने पर फेरस नाइट्रेट बनता है—

$$FeSO_4 . 7H_2O + Pb(NO_3)_2 = Fe(NO_3)_2 . 6H_2O + PbSO_4 \downarrow + H_2O$$

प्रतिक्रिया में बना लेड सलफेट पानी में अविलेय है, इसे छान कर अलग किया जा सकता है। फेरस नाइट्रेट के विलयन को नीचे तापक्रम पर उड़ाने पर इसके हरे मणिभ प्राप्त होते हैं। ये पानी में बहुत विलेय हैं। ये अस्थायी भी हैं और शीघ्र विभक्त होकर भास्मिक फेरिक नाइट्रेट देते हैं।

फेरस सलफेट (Green vitriol), $FeSO_4 . 7H_2O$—यह सब से प्रसिद्ध फेरस लवण है। लोहे को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है—

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

प्रकृति में लोहमाक्षिक, FeS_2, के पानी और हवा की उपस्थिति में उपचयन से मैलेंटराइट (melanterite) या "कौपरस" (copperas) बनता है।

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

व्यापारिक मात्रा में भी लोह माक्षिक के ढेर को तर रख कर हवा में खुला रख छोड़ते हैं। इस प्रकार फेरस सलफेट के साथ साथ सलफ्यूरिक ऐसिड भी बनता है। इसमें लोहे का छीजन डालते हैं जिससे ऐसिड फेरस सलफ़ेट में परिणत हो जाता है। जो गाढ़ा विलयन मिलता है, उसे उबाल कर छान लेते हैं, और इसका मणिभीकरण किया जाता है।

हाइड्रोजन सलफाइड बनाने के किप-उपकरण में भी फेरस सलफेट बनता है—

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S \uparrow$$

यदि शुद्ध फेरस सलफेट बनाना हो शुद्ध लोहे को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करना चाहिए। जितना घुल सके उतना लोहा ऐसिड में घोलना चाहिये। फिर विलयन को उबाल, और छान कर मणिभ बनने के लिये रख छोड़ना चाहिए। जो मणिभ बनें उन्हें छन्ना कागज के बीच में दबा कर सुखाना चाहिए। सुखाने का तापक्रम ३०° से ऊँचा न हो।

यदि फेरस सलफेट के संतृप्त विलयन को एलकोहल से अवक्षिप्त करें, तो फेरिक सलफेट से मुक्त शुद्ध फेरस सलफेट मिलेगा।

शुद्ध निर्जल फेरस सलफेट सफेद होता है, पर इसके साधारण मणिभ जिनमें मणिभीकरण के पानी के ७ अणु होते हैं, हरे रंग के होते हैं। ये मणिभ गरम किये जाने पर पहले तो पानी निकालते हैं, और फिर फेरिक सलफेट बनता है, और अन्त में फेरिक ऑक्साइड रह जाता है।

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 \uparrow + SO_3 \uparrow$$

यह गन्धक त्रिऑक्साइड मणिभों के पानी के साथ मिल कर सलफ्यूरिक ऐसिड देता है। पहले सलफ्यूरिक ऐसिड इसी विधि से तैयार किया जाता था, और इसी लिए इसे "कसीस का तेल" (ऑयल ऑव् विट्रियल) कहते थे—

$$2FeSO_4 . 7H_2O = Fe_2O_3 + SO_2 + H_2SO_4 + 13H_2O$$

फेरस सलफेट, $FeSO_4 . 7H_2O$ के मणिभ एकानताक्ष जाति के हैं; ये मेगनीशियम सलफेट, (एप्सम लवण) $MgSO_4 . 7H_2O$,

और सफेद कसीस, (यशद सलफेट) $ZnSO_4 . 7H_2O$ के समाकृतिक हैं।

यदि फेरस सलफेट के संतृप्त विलयन में सफेद कसीस का एक मणिभ छोड़ दिया जाय, तो सप्त हाइड्रेट, $FeSO_4 . 7H_2O$, के मणिभ मिलेंगे। पर इसी संतृप्त विलयन में तूतिया, $CuSO_4 . 5H_2O$, का मणिभ छोड़ा जाय, तो त्रयानताक्ष (triclinic) जाति के मणिभ पंचहाइड्रेट, $FeSO_4 . 5H_2O$, प्राप्त होंगे। फेरस सलफेट के विलयन में एलकोहल छोड़ने पर एक-हाइड्रेट मणिभ, $FeSO_4 . H_2O$, मिलते हैं। इनके अतिरिक्त ६,३,२ जलाणु वाले मणिभ भी मिलते हैं।

फेरस सलफेट क्षार तत्वों के सलफेटों के साथ, और अमोनियम सलफेट के साथ $R_2SO_4 . FeSO_4 . 6H_2O$ रूप के द्विगुण लवण (double salt) देता है। इनमें से फेरस अमोनियम सलफेट, $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, जिसे मोर लवण (Mohr's salt) भी कहते हैं बहुत प्रसिद्ध है। यह फेरस सलफेट की अपेक्षा अधिक निश्चित संगठन का होता है, और हवा में स्थायी भी है। फेरस सलफेट और अमोनियम सलफेट की तुल्य मात्रायें अलग अलग गरम पानी में घोलते हैं। इन्हें छान कर परस्पर मिला देते हैं। अब विलयन के ठंढे होने पर दोनों के संयुक्त मणिभ पृथक् होते हैं। ये एकानताक्ष (monoclinic) मणिभ नील-हरे रंग के होते हैं। विलयन को यदि एलकोहल से अवक्षिप्त किया जाय तो लगभग श्वेत रंग के चूर्ण रूप में यह द्विगुण लवण प्राप्त होता है।

फेरस अमोनियम सलफेट १५०° पर १०० ग्राम पानी में २० ग्राम विलेय है। परमैंगनेट या द्विक्रोमेट विलयनों के अनुमापन में इसके विलयन का उपयोग किया जाता है।

फेरस क्लोराइड, $FeCl_2$ —यदि लोहे को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय, और विलयन का मणिभीकरण करें तो नील-हरित रंग के फेरस क्लोराइड के मणिभ, $FeCl_2 . 4H_2O$, प्राप्त होते हैं—

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

अमोनियम चतुः क्लोरोफेराइट को हवा के अभाव में तपाने पर भी यह बनता है—

$$(NH_4)_2FeCl_4 \rightarrow 2NH_4Cl + FeCl_2$$

[यह चतुः क्लोरोफेराइट अमोनियम क्लोराइड और फेरस क्लोराइड के मिश्रण के मणिभीकरण से (हवा के अभाव में) मिलता है।]

लोहे को हाइड्रोजन क्लोराइड के प्रवाह में तपाने पर भी फेरस क्लोराइड सफेद रंग का बनता है—

$$Fe + 2HCl \uparrow = FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

यह निर्जल क्लोराइड रक्त-ताप पर वाष्पशील है। वाष्प घनत्व के आधार पर इस के भीतर निम्न साम्य का अनुमान होता है—

$$Fe_2Cl_4 \rightleftharpoons 2FeCl_2$$

फेरस क्लोराइड को हवा में तपाया जाय, तो इसका कुछ अंश फेरिक क्लोराइड बन कर उड़ जाता है, और कुछ फेरिक ऑक्साइड के रूप में बच रहता है—

$$12FeCl_2 + 3O_2 = 2Fe_2O_3 + 8FeCl_3$$

पानी की भाप के प्रवाह में गरम करने पर हाइड्रोजन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड बनते हैं—

$$3FeCl_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6HCl \uparrow + H_2 \uparrow$$

फेरस क्लोराइड १५° पर १०० ग्राम निर्जल पानी में ६७ ग्राम विलेय है। यह अनेक संकीर्ण यौगिक भी बनाता है, जैसे अमोनिया के साथ $FeCl_2 . 6NH_3$, और $FeCl_2 . 2NH_3$. और नाइट्रिक ऑक्साइड के साथ $FeCl_2 . NO$ (अस्थायी है)। नाइट्रोजन परौक्साइड के साथ $4FeCl_2 . NO_2$ देता है जो स्थायी है। इसके द्विगुण लवण, फेरस अमोनियम क्लोराइड, $FeCl_2 . 2NH_4Cl$, का जिसे अमोनियम चतुः क्लोरोफेराइट $(NH_4)_2FeCl_4$, भी कहते हैं, पीछे उल्लेख किया जा चुका है।

लोहे के चुम्बकीय ऑक्साइड, Fe_3O_4, को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोल कर विलयन को सलफ्यूरिक ऐसिड पर सुखाने पर पीले जल-ग्राही मणिभ फेरोसो फेरिक क्लोराइड, Fe_3Cl_8, के मिलते हैं।

फेरस ब्रोमाइड, $FeBr_2$ —यह लोहे और ब्रोमीन के योग से बनता है। इसका हाइड्रेट, $FeBr_2 . 6H_2O$, भी बनता है।

फेरस आयोडाइड, FeI_2 —यह भी लोहे और आयोडीन के योग से बनता है। लोहे के चूरे में पानी की उपस्थिति में आयोडीन मिलाने पर इसका हाइड्रेट, $FeI_2 . 6H_2O$, भी बनता है।

यदि आयोडीन आधिक्य में हो तो फेरोसो फेरिक आयोडाइड, FeI_2. $2FeI_3$ या $Fe_3 I_8$., भी बनता है, जो कास्टिक सोडा के योग से फेरोसो-फेरिक हाइड्रौक्साइड का काला अवक्षेप देता है—

$$Fe_3I_8 + 8NaOH = Fe_3 (OH)_8 + 8NaI$$

फेरस सलफाइड, FeS—लोहे को गन्धक के साथ गरम करके, अथवा फेरस लवण के अमोनियक विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर यह बनता है। यह काला लवण अविलेय पदार्थ है। हवा में गरम करने पर यह पहले फेरस सलफेट और अन्त में फेरिक ऑक्साइड देता है—

$$FeS + 2O_2 = FeSO_4$$

$$2FeSO_4 = Fe_2 O_3 + SO_2 + SO_3$$

यह ऐसिडों के योग से हाइड्रोजन सलफाइड गैस देता है—

$$FeS + H_2 SO_4 = FeSO_4 + H_2 S \uparrow$$

शुद्धावस्था में फेरस सलफाइड पीला, मणिभीय, धातु की सी आभा वाला पदार्थ है जो ११७०° पर पिघलता है।

पीले अमोनियम सलफाइड के आधिक्य में फेरस सलफाइड का अवक्षेप थोड़ा सा घुल जाता है। प्रतिक्रिया में अमोनियम फेरिसलफाइड बनता है—

$$(NH_4)_2 S + S + 2FeS = 2 NH_4 . FeS_2$$

फेरिक लवण

[Ferric Salts]

फेरिक लवणों में लोहे की संयोज्यता ३ है। ये लवण पानी में घुल कर निम्न प्रकार आयनित होते हैं—

$$FeCl_3 \rightleftharpoons Fe^{+++} + 3Cl^-$$

ये फेरिक लवण अधिकतर पीले, और कभी कभी नीरंग या सफेद भी होते हैं। विलयन में ये पीले रंग के होते हैं। ये लवण फेरस लवणों की अपेक्षा और सरलता से उदविच्छेदित हो जाते हैं। इसका कारण यह है कि फेरस हाइड्रौक्साइड की अपेक्षा फेरिक हाइड्रौक्साइड अधिक निर्बल भस्म है।

फेरिक लवण अच्छे उपचायक हैं। ये नवजात हाइड्रोजन, गन्धक-द्विऑक्साइड, जस्ता और अन्य विद्युत् धनात्मक धातुओं द्वारा एवं थायो-

सलफेट, स्टैनस क्लोराइड, आयोडाइड आदि के साथ शीघ्र ही अपचित हो जाते हैं—

$$Fe^{+++} + H \rightarrow Fe^{++} + H^{+}$$

कुछ प्रतिक्रियायें नीचे दी जाती हैं—

$$2KI + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$$

$$\left.\begin{array}{l} Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2FeSO_4 + ZnSO_4 \\ 2Fe^{+++} + Zn = 2Fe^{++} + Zn^{++} \end{array}\right\}$$

$$2FeCl_3 + 2Na_2S_2O_3 = 2FeCl_2 + 2NaCl + Na_2S_4O_6$$

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

कार्बनिक अम्लों के फेरिक लवण प्रकाश की विद्यमानता में अपचित हो जाते हैं, जैसे फेरिक ऑक्ज़ेलेट—

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2FeC_2O_4 + 2CO_2$$

नीली छपाई में यह प्रतिक्रिया काम आती है। कागज़ के ऊपर पहले फेरिक ऑक्ज़ेलेट लगाते हैं। इसे नेगेटिव के नीचे धूप दिखाते हैं। जहाँ जहाँ रोशनी पड़ती है वहाँ वहाँ ऑक्ज़ेलेट बन जाता है। अब यदि कागज़ को पोटैसियम फेरिसाइनाइड के विलयन से भिगोया जाय, तो जहाँ जहाँ फेरस लवण बन गया है, वहीं नीला टर्नबुल नील (Turnbull's blue) अवक्षिप्त हो जाता है। शेष स्थल सफेद बना रहता है।

फेरिक लवण अमोनिया के योग से फेरिक हाइड्रौक्साइड का भूरा अवक्षेप देते हैं—

$$Fe^{+++} + 3OH^{-} = Fe(OH)_3 \downarrow$$

सभी फेरिक लवण पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयन के योग से नीला प्रशन ब्ल्यू (Prussian Blue) का रंग देते हैं—

$$4Fe^{+++} + 3Fe(CN)_6^{----} = \underset{\text{फेरिक फेरोसायनाइड}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} \downarrow$$

अथवा

$$FeCl_3 + K_4Fe(CN)_6 = \underset{\text{फेरिक पोटैसियम फेरोसायनाइड}}{Fe'''.K[Fe(CN)_6]} \downarrow + 3KCl.$$

सभी फेरिक लवणों के विलयन पोटैसियम थायोसायोनेट, KCNS, के साथ गहरा खूनी रंग देते हैं—

$$Fe^{+++} + 3CNS^{-} = Fe(CNS)_3 \downarrow$$

खूनी लाल

$$\rightleftharpoons Fe^{+++} + 3(CNS)^{-}$$

पीला नीरंग

फेरिक क्लोराइड, $FeCl_3$—फेरिक लवणों में यह सबसे अधिक प्रसिद्ध है। तप्त लोहे पर क्लोरीन गैस प्रवाहित करके निर्जल फेरिक क्लोराइड बनता है। लोहे के तारों का एक बंडल चौड़ी नली में रख कर गरम करो और एक सिरे से निर्जल क्लोरीन गैस (जो सलफ्यूरिक ऐसिड की सहायता से शुष्क कर ली गयी हो) धीरे धीरे प्रवाहित करो। लोहे के तप्त तार इस गैस में जलेंगे। वाष्पशील फेरिक क्लोराइड की वाष्पें नली के दूसरे सिरे से निकलेंगी जिन्हें ठंढा करके संग्रह किया जा सकता है। इस फेरिक क्लोराइड की पपड़ियों का रंग लाल-भूरा होता है।

फेरिक क्लोराइड की वाष्पों का ४४४° पर घनत्व Fe_2Cl_6 सूत्र की पुष्टि करता है। और ऊँचे तापक्रमों पर घनत्व कम हो जाता है। ७५०° पर यह घनत्व $FeCl_3$ अणु की पुष्टि करता है। अतः इसके सूत्र में निम्न साम्य है—

$$Fe_2Cl_6 \rightleftharpoons 2FeCl_3$$

और अधिक गरम करने पर यह फेरस क्लोराइड और क्लोरीन में विभाजित हो जाता है।

फेरिक क्लोराइड पानी में बहुत घुलता है—१०० ग्राम पानी में २०° पर ९२ ग्राम और १००° पर ५३६ से अधिक ही। भिन्न भिन्न तापक्रमों पर इसकी विलेयता का वक्र खींचा जाय, तो यह कई हाइड्रेटों को सूचित करता है जैसे ३७° पर $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$; ३२·५° पर $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$; ५६° पर $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$ और ७३·५° पर $Fe_2Cl_6 . 2H_2O$.

फेरिक क्लोराइड ईथर और एलकोहल में भी विलेय है। इन विलयनों में इसका सूत्र Fe_2Cl_6 का समर्थन करता है। यदि इसके एलकोहलीय विलयन को धूप में रक्खा जाय तो फेरस क्लोराइड $FeCl_2 , 2H_2O$, के हरे मणिभ प्राप्त होंगे।

फेरिक क्लोराइड का विलयन बहते हुए खून को रोक देता है। यह खून का स्कंधन (coagulation) कर देता है।

चित्र—१३५ फेरिक क्लोराइड और पानी का साम्य (विभिन्न हाइड्रेट)

फेरिक क्लोराइड दूसरे क्लोराइडों के साथ द्विगुण लवण भी देता है जैसे $FeCl_3 . 2KCl. H_2O$; $FeCl_3 . 2NH_4Cl. H_2O$; $FeCl_3 . MgCl_2 . H_2O$.

अमोनियम क्लोराइड को निर्जल फेरिक क्लोराइड के साथ तपाने पर अमोनियम चतुःक्लोरोफेरेट, NH_4FeCl_4, बनता है। इसका क्वथनांक निश्चित रूप से ३८६° है।

फेरिक फ्लोराइड, FeF_3—यह श्वेत अविलेय पदार्थ है। यह द्विगुण लवण जैसे Na_3FeF_6 भी देता है। यह लोहे को फ्लोरीन गैस में तपाने पर बनता है।

फेरिक ब्रोमाइड, $FeBr_3$—यह लोहे को ब्रोमीन गैस में तपाने पर बनता है।

फेरिक आयोडाइड ज्ञात नहीं है।

फेरिक नाइट्रेट, $Fe(NO_3)_2$—लोहे को साधारणतः सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड के साथ प्रतिकृत करने पर बनता है। प्रतिक्रिया में विलयन का रंग तो गहरा भूरा होता है। परन्तु इससे नीरंग मणिभ $Fe(NO_3)_3 . 6H_2O$ (अथवा ६ H_2O) पृथक् होते हैं। १० ग्राम लोहे को १०० ग्राम नाइट्रिक

ऐसिड (घनत्व १·३) में घोलना चाहिये और फिर १०० ग्राम नाइट्रिक ऐसिड (१·४ घनत्व का) और डाल कर मणिभ जमाने चाहिये। इसका उपयोग कपड़े की रंगाई में होता है।

फेरिक सलफेट, $Fe_2(SO_4)_3$ —फेरस सलफेट के विलयन को सलफ्यूरिक और नाइट्रिक ऐसिडों के साथ गरम करने पर फेरिक सलफेट बनता है—

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$$

पहले तो नाइट्रिक ऑक्साइड और फेरस सलफेट के योग से काला विलयन, $FeSO_4 . NO$, का मिलता है। २५ ग्राम फेरस सलफेट को २५ c.c. हलके सलफ्यूरिक ऐसिड (१५ प्रतिशत) में घोलो, विलयन को उबालो और फिर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड एक एक c.c. करके तब तक धीरे धीरे डालते जाओ जब तक सब फेरस लवण फेरिक न बन जाय (अर्थात् जब तक पोटैसियम फेरिसायनाइड के साथ नीला रंग आता जाय)। अब विलयन को सुखा कर आधा कर लो। इस अवस्था में यह विलयन ठंढा होने पर सफेद ठोस पदार्थ के रूप में जम जायगा।

निर्जल फेरिक सलफेट और इसके हाइड्रेट, $Fe_2(SO_4)_3 . 9H_2O$, दोनों ही सफेद पदार्थ हैं। कुछ कुछ पीलापन भी इनमें रहता है। ये पानी में धीरे धीरे करके घुलते हैं, पर घुल बहुत जाते हैं। इसका विलयन उद-विच्छेदित होने पर भूरा भास्म सलफेट देता है।

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + H_2SO_4$$

फेरिक सलफेट गरम किये जाने पर फेरिक ऑक्साइड और गन्धक त्रिऑक्साइड देता है—

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

पोटैसियम सलफेट और अमोनियम सलफेट के साथ फेरिक सफेलट लोह फिटकरियाँ बनाता है।

पोटैसियम लोह फिटकरी—$K_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O$

अमोनियम लोह फिटकरी—$(NH_4)_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O$

अमोनियम लोह फिटकरी जिसे फेरिक-फिटकरी भी कहते हैं शुद्ध अवस्था में कुछ बैंजनी रंग की होती है पर साधारणतः फेरिक ऑक्साइड के कारण कुछ पीली भी दिखायी देती है। यह पानी में अच्छी तरह विलेय है और शीघ्र उदविच्छेदित नहीं होती।

पोटैसियम फेरिक फिटकरी भी हल्के बैंजनी रंग की होती है। यह इतना शीघ्र मणिभ नहीं देती जितना कि अमोनियम फिटकरी। इसके मणिभ अष्ट-फलकीय होते हैं। क्योंकि ये मणिभ शुद्धावस्था में प्राप्त हो सकते हैं, पोटैसियम फिटकरी का उपयोग चाँदी के लवणों के अनुमापन में सूचक के रूप में किया जाता है।

फेरिक थायोसायनेट, $Fe(CNS)_3$—किसी भी फेरिक लवण के विलयन में पोटैसियम या अमोनियम थायोसायनेट का विलयन डालने पर फेरिक थायोसायनेट बनता है—

$$3NH_4CNS + FeCl_3 \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl$$

यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है, अर्थात् यदि लाल विलयन में अमोनियम क्लोराइड का चूर्ण बहुत सा डाल दिया जाय, तो विलयन का लाल रंग फिर फेरिक क्लोराइड बनने के कारण पीला पड़ जायगा।

फेरिक थायोसायनेट के खूनी लाल विलयन में यदि ईथर डाला जाय तो लाल रंग ईथर में घुल जायगा, और पानी का रंग-नीरंग पड़ जायगा। फेरिक थायोसायनेट के लाल मणिभ घनाकृति के होते हैं।

फेरिक आयन (Fe^{+++}) का रंग तो पीला है, और थायोसायनेट आयन (CNS^-) नीरंग है, अतः फेरिक थायोसायनेट का लाल रंग अनायनित फेरिक थायोसायनेट अणु के कारण ही होगा—

$$\underset{\text{लाल}}{Fe(CNS)_3} \rightleftharpoons \underset{\text{पीला}}{Fe^{+++}} + \underset{\text{नीरंग}}{3CNS^-}$$

फेरिक थायोसायनेट के विलयन को पानी डाल कर हलका किया जाय तो लाल रंग लुप्त होने लगता है, निर्बल कार्बनिक ऐसिडों के योग से भी रंग लुप्त हो जाता है। यह सब इसीलिये है कि पानी के योग से हलका करने पर आयनीकरण बढ़ जाता है। अनायनित लाल फेरिक थायोसायनेट कम रह जाता है। ऐसिड की हाइड्रोजन आयन थायोसायनेट आयन से संयुक्त होकर अनायनित थायोसायनिक ऐसिड, HCNS, देती है, जिससे फेरिक थायोसायनेट का फिर आयनीकरण साम्य स्थापित रखने के लिये होना पड़ता है।

फेरिक थायोसायनेट के विलयन में मरक्यूरिक क्लोराइड का विलयन छोड़ें तो भी लाल रंग उड़ जाता है, क्योंकि प्रतिक्रिया में मरक्यूरिक थायो-सायनेट बनता है जो बहुत ही कम आयनीकृत होता है—

$$2Fe(CNS)_3 + 3HgCl_2 = 2FeCl_3 + 3Hg(CNS)_2$$

फेरिक फॉसफेट, $FePO_4 . 2H_2O$—फेरिक लवण में सोडियम फॉसफेट का विलयन छोड़ने पर फेरिक फॉसफेट का श्वेत अवक्षेप आता है जो ऐसीटिक ऐसिड में विलेय नहीं है—

$$FeCl_3 + Na_3PO_4 = FePO_4 + 3NaCl$$

गुणात्मक विश्लेषण में फॉसफेट अलग करने में इस प्रतिक्रिया का उपयोग होता है।

फेरिक फॉसफेट और भी कई रूप के होते हैं।

फेरिक सलफाइड, Fe_2S_3 —लोहे को गन्धक के साथ धीरे-धीरे गरम करने पर या फेरिक ऑक्साइड को हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह में १००° पर गरम करने पर यह बनता है। यह पीला पदार्थ है जिसमें धातु की सी आभा होती है।

फेरिक लवणों के विलयन में अमोनिया का आधिक्य मिलाने और अमोनियम सलफाइड डालने पर फेरिक सलफाइड का काला अवक्षेप आता है। यदि फेरिक लवण आधिक्य में हो, तो फेरस सलफाइड और गन्धक का मिश्रण ($2FeS + S$) प्राप्त होता है।

लोहे को कार्बन द्विसलफाइड की वाष्पों में गरम करने पर संभवतः चतुः फेरिक त्रिसलफाइड, Fe_4S_3, बनता है।

लोह द्विसलफाइड, FeS_2 —यह प्रकृति में लोहमाक्षिक (iron-pyrites) और मेरकेसाइट (marcasite) के रूप में पाया जाता है। लोह माक्षिक (घनत्व ५'११) हवा में स्थायी है, पर मेरकेसाइट (घनत्व ४'६८–४'८५) नम हवा में उपचित होकर फेरस सलफेट देता है। माक्षिक के ६६ विभिन्न रूप प्रकृति में पाये जाते हैं। मेरकेसाइट के रॉम्भिक मणिभ होते हैं। माक्षिक हलके अम्लों में अविलेय है पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड या अम्लराज में घुल कर गन्धक देता है।

लोह कार्बोनिल (iron carbonyl)—लोहे के कार्बन एकौक्साइड के साथ कई उल्लेखनीय यौगिक बनते हैं जिन्हें कार्बोनिल कहते हैं—

लोह पंच कार्बोनिल	..	$Fe(CO)_5$
द्विलोह नव कार्बोनिल	...	$Fe_2(CO)_9$
त्रिलोह द्वादश कार्बोनिल	...	$Fe_3(CO)_{12}$

यदि फेरस ऑक्ज़ेलेट को नाइट्रोजन में गरम करके लोहे का महीन चूर्ण तैयार किया जाय और फिर इसे १२०° तक कार्बन एकौक्साइड के प्रवाह में गरम करें, तो लोह पंच-कार्बोनिल, $Fe(CO)_5$, प्राप्त होता है। यह हलके पीले रंग का गाढ़ा द्रव है जिसका क्वथनांक १०२.५° और द्रवणांक—२०° है।

यदि पंच-कार्बोनिल की वाष्पों को १८०° तक एक नली में गरम किया जाय, तो नली की दीवारों पर लोह धातु का दर्पण बन जायगा। पंच कार्बोनिल बैंज़ीन में विलेय है। इस द्रव में इसके विलयन का द्रवणांक निकालने पर पंच-कार्बोनिल का सूत्र $Fe(CO)_5$ स्थिर होता है।

ऐसिडों के योग से पंच कार्बोनिल में निम्न प्रतिक्रिया होती है—

$$H_2SO_4 + Fe(CO)_5 = FeSO_4 + H_2 + 5CO$$

पंच कार्बोनिल प्रकाश में रक्खे जाने पर द्विलोह नव-कार्बोनिल $Fe_2(CO)_9$, देता है—

$$2Fe(CO)_5 \rightleftharpoons Fe_2(CO)_9 + CO$$

यह प्रतिक्रिया अंधेरे में फिर उलट जाती है, और पंच कार्बोनिल फिर बन जाता है। यह द्विलोह नव कार्बोनिल नारंगी रंग के मणिभ देता है। गरम करने पर यह विभक्त हो जाता है—

$$Fe_2(CO)_9 = Fe(CO)_5 + Fe + 4CO$$

द्विलोह नव-कार्बोनिल टोल्वीन में विलेय है। यदि इस विलयन को ५०° तक गरम किया जाय, तो रंग चटक हरा हो जाता है। जिसमें से हरे रंग के मणिभ प्राप्त होते हैं। ये मणिभ लोह चतुः-कार्बोनिल, $Fe(CO)_4$, के गुणित अणु हैं, अर्थात् $[Fe(CO)_4]_4$। बहुधा ये $[Fe(CO)_4]_3$ अथवा $Fe_3(CO)_{12}$ होते हैं अर्थात् त्रिलोह द्वादश-कार्बोनिल।

लोहे के संकीर्ण यौगिक

पोटैसियम फेरोसायनाइड, $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$—लोहे के साधारण सायनाइड नहीं पाये जाते। यदि फेरिक क्लोराइड के विलयन में पोटैसियम सायनाइड का विलयन डाला जाय, तो हाइड्रोसायनिक ऐसिड निकलता है, और फेरिक हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप आता है—

$$FeCl_3 + 3KCN + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCN + 3KCl$$

पर लोहे के संकीर्ण सायनाइड ज्ञात हैं।

(१) यदि नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक पदार्थ, जैसे सींग या चमड़े की कतरन, पोटैसियम कार्बोनेट और लोहे के चूरे के साथ गलाये जायं और गले हुए द्रव्य को पानी में घोला जाय, तो पीला विलयन मिलता है। छान कर यदि इसका मणिभीकरण करें, तो सुन्दर पीले मणिभ मिलेंगे जो पोटैसियम फेरोसायनाइड या पोटाश के पीले प्रशेट (yellow prussiate of potash) के हैं। बर्ज़ीलियस के मतानुसार ये मणिभ $4KCN. Fe(CN)_2$ के हैं, पर अब यह स्पष्ट हो गया है कि ये मणिभ एक संकीर्ण ऐसिड, फेरोसायनिक ऐसिड, के पोटैसियम लवण, $K_4Fe(CN)_6$, हैं।

(२) यदि पोटैसियम सायनाइड के विलयन में फेरस सलफेट का विलयन इतना छोड़ा जाय, कि थोड़ा सा स्थायी अवक्षेप बचा रहे और विलयन को फिर छान कर सुखावें, तो पोटैसियम फेरोसायनाइड प्राप्त होगा—

$$6KCN + FeSO_4 = K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4$$

(३) कोल गैस में हाइड्रोसायनिक ऐसिड होता है, और हाइड्रोजन सलफाइड भी। इसे शुद्ध करने के लिये हाइड्रेटित फेरिक ऑक्साइड के ऊपर प्रवाहित करते हैं। दोनों गैसें इसमें शोषित होकर लोह-सलफाइड, FeS और FeS_2, और प्राशन नील (अथवा फेरोसायनाइड) बनाती हैं। लोहे का यह पदार्थ जो सलफाइड और सायनाइड का मिश्रण होता है, स्पेंटौक्साइड (spentoxide) या "भुक्तौक्साइड" कहलाता है (अर्थात् वह लोह ऑक्साइड जो कोल गैस के शोधन करने में खर्च या भुक्त हो चुका)।

इस "भुक्तौक्साइड" से व्यापारिक मात्रा में पोटैसियम फेरोसायनाइड बनाते हैं। इसमें लोह सायनाइड तो होता ही है। इसे चूने के गरम विलयन से प्रतिकृत करते हैं। ऐसा करने पर कैलसियम फेरोसायनाइड बनता है—

$$3Fe(CN)_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca_2Fe(CN)_6 + 2Fe(OH)_2$$

पोटैसियम क्लोराइड छोड़ने पर कैलसियम फेरोसायनाइड अविलेय पोटैसियम कैलसियम फेरोसायनाइड में परिणत हो जाता है—

$$Ca_2Fe(CN)_6 + 2KCl = CaCl_2 + CaK_2Fe(CN)_6$$

अब इसे छान कर पोटैसियम कार्बोनेट के साथ प्रतिकृत करते हैं। ऐसा करने पर विलेय पोटैसियम फेरोसायनाइड बन जाता है—

$$CaK_2\,Fe(CN)_6 + K_2\,CO_3 = CaCO_3 \downarrow + K_4Fe\,(CN)_6$$

छान कर विलयन में से इसका मणिभीकरण कर लेते हैं।

(४) यदि हवा के अभाव में पोटैसियम थायोसायनेट को शुष्क लोहे के साथ तपाया जाय, तो फेरस सलफाइड और पोटैसियम सायनाइड का मिश्रण बनेगा—

$$Fe + KCNS = KCN + FeS$$

अब यदि मिश्रण को पानी के साथ उबालें, तो पोटैसियम फेरोसायनाइड बनेगा—

$$6KCN + FeS = K_4\,Fe\,(CN)_6 + K_2\,S$$

इस प्रतिक्रिया का भी व्यापार में उपयोग होता है क्योंकि कोल गैस के शोधन में थायोसायनेट भी बनते हैं।

पोटैसियम फेरोसायनाइड के मणिभ पीले चतुष्कोणीय होते हैं। गरम किये जाने पर ये सफेद निर्जल लवण देते हैं। पोटैसियम फेरोसायनाइड विषैला नहीं है। पर यदि इसका विलयन हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ उबालें, तो हाइड्रोसायनिक ऐसिड देगा—

$$K_4\,Fe\,(CN)_6 + 3H_2\,SO_4 = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 6KCN$$
$$K_4\,Fe\,(CN)_6 + FeSO_4 = K_2\,Fe''.\,Fe\,(CN)_6 + K_2\,SO_4$$

$$2K_4Fe\,(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + K_2Fe''\,Fe\,(CN)_6 + 6KCN$$

सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर पोटैसियम फेरोसायनाइड के मणिभ कार्बन एकौक्साइड देते हैं—

$$K_4\,Fe\,(CN)_6 + 6H_2\,O + 6H_2\,SO_4 = 2K_2\,SO_4 + FeSO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 6CO$$

मणिभों का पानी इस प्रतिक्रिया में योग देता है।

अन्य फेरोसायनाइड—पोटैसियम फेरोसायनाइड और कैलसियम फेरोसायनाइड का उल्लेख तो ऊपर किया जा चुका है। प्रशन-नील को चूने के दूध के साथ उबालने पर कैलसियम फेरोसायनाइड बनता है।

पोटैसियम फेरोसायनाइड ताम्र सलफेट के विलयन के साथ लाल-भूरे रंग का ताम्र फेरोसायनाइड, $Cu_2 Fe (CN)_6$, देता है—

$$K_4 Fe (CN)_6 + 2CuSO_4 = Cu_2 Fe (CN)_6 + 2K_2 SO_4$$

इसी प्रकार रजत नाइट्रेट के साथ रजत फेरोसायनाइड, $Ag_4Fe(CN)_6$, का सफेद अवक्षेप आता है। इसी प्रकार के लवण बेरियम, यशद, मेगनीशियम आदि के साथ बनते हैं।

प्रशन-नील (Prussian blue), $KFe'''. Fe (CN)_6$—यदि फेरिक लवणों के विलयन में पोटैसियम फेरोसायनाइड छोड़ा जाय तो जो नीला विलयन या अवक्षेप आता है, वह प्रशन-नील कहलाता है। यह पोटैसियम-फेरि-फेरो-सॉयनाइड है—

$$K_4 Fe (CN)_6 + FeCl_3 = KFe'''. Fe (CN)_6 \downarrow + 3KCl$$

यह प्रशन-नील कई प्रकार का होता है।

(१) यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड आधिक्य में लिया जाय और फेरिक क्लोराइड कम, तो जो प्रशन-नील बनता है, वह पानी में और ऑक्ज़ेलिक ऐसिड में विलेय है। इसे ऐलफा-विलेय प्रशन-नील कहते हैं।

(२) फेरस सलफेट के विलयन को यदि ठंढे शिथिल पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयन में छोड़ें तो पोटैसियम फेरस फेरोसायनाइड, $K_2Fe''. Fe (CN)_6$ का सफेद अवक्षेप आवेगा—

$$K_4 Fe(CN)_6 + Fe''SO_4 = K_2 Fe'' Fe(CN)_6 \downarrow + K_2SO_4$$

यह हवा में शीघ्र उपचित होकर एक नीला पदार्थ देता है जो पानी में विलेय है, पर ऑक्ज़ेलिक ऐसिड में अविलेय है। इसे बीटा-विलेय प्रशन-नील कहते हैं। यह संभवतः पोटैसियम फेरि-फेरोसायनाइड है— $[K. Fe''']. Fe'' (CN)_6$.

(३) यदि फेरिक क्लोराइड आधिक्य में लिया जाय, और पोटैसियम फेरो-सायनाइड कम, तो अविलेय प्रशन-नील मिलता है। यह संभवतः फेरिक फेरो सायनाइड, $Fe_4''' [Fe (CN)_6]_3$ है। साधारणतः बाज़ार में जो मिलता है, वह प्रशन-नील यही है।

(४) पोटैसियम फेरिक फेरोसायनाइड के आम्ल विलयन में फेरस सलफेट डालने पर सफ़ेद अवक्षेप आता है। इसे हवा में खुला रख छोड़ने

पर जो नीला पदार्थ मिलता है, वह **गामा-विलेय प्रशन-नील** है। इस पर ऐसिड क्षार और फेरिक क्लोराइड का शीघ्र असर नहीं पड़ता।

फेरोसायनिक ऐसिड, $H_4Fe(CN)_6$—पोटैसियम फेरोसायनाइड के ठंढे संतृप्त विलयन में यदि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड डालें, तो सफेद अवक्षेप आता है जो फेरोसायनिक ऐसिड का है। इसे हवा के अभाव में सुखाना चाहिये, नहीं तो उपचित होकर यह फेरिक फेरोसायनाइड बन जायगा।

$$K_4Fe(CN)_6 + 4HCl = H_4Fe(CN)_6 \downarrow + 4KCl$$

$$7H_4Fe(CN)_6 + O_3 = 24HCN + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 2H_2O$$

पोटैसियम फेरिसायनाइड, $K_3Fe(CN)_6$—यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयन में क्लोरीन गैस प्रवाहित की जाय, तो फेरोसायनाइड आयन का उपचयन होकर फेरिसायनाइड आयन बन जाती है—

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl$$

अथवा

$$2Fe(CN)_6^{----} + Cl_2 = 2Fe(CN)_6^{---} + 2Cl^-$$

विलयन के कई बार आंशिक स्रवण करने पर पोटैसियम फेरिसायनाइड के मणिभ प्राप्त हो जायँगे। ये गहरे लाल रंग के एकानताक्ष होते हैं। इन्हें **पोटाश का लाल प्रशेट** (prussiate) भी कहते है।

पोटैसियम फेरिसायनाइड, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम परमैंगेनेट के योग से भी पोटैसियम फेरिसायनाइड बना सकते हैं।

$$KMnO_4 + 8HCl + 5K_4Fe(CN)_6 = 6KCl + MnCl_2 + 5K_3Fe(CN)_6 + 4H_2O$$

पोटैसियम फेरिसायनाइड प्रबल उपचायक है। इसकी कुछ प्रतिक्रियायें नीचे दी जाती हैं—

(क) **क्षारीय माध्यम में**—इसका सामान्य समीकरण निम्न प्रकार है—

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O$$

(१) यह क्रोमिक ऑक्साइड को क्रोमेट में परिणत कर देता है—

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O \quad [\times 3]$$

$$Cr_2O_3 + 4KOH + 3O = 2K_2CrO_4 + 2H_2O$$

$$6K_3Fe(CN)_6 + 10KOH + Cr_2O_3 = 6K_4Fe(CN)_6 + 2K_2CrO_4 + 5H_2O$$

(२) इसी प्रकार यह लिथार्ज, PbO, को सीस परौक्साइड में परिणत करता है—

$$PbO + 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + PbO_2$$

इसी प्रकार मैंगनस ऑक्साइड को यह मैंगनीज़ द्विऑक्साइड में परिणत करता है।

(३) यह हाइड्रोजन परौक्साइड द्वारा अवचित हो जाता है—

$$2K_3Fe(CN)_6 + H_2O_2 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O_2$$

(ख) आम्ल माध्यम में—(१) यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से क्लोरीन गैस देता है—

$$K_3Fe(CN)_6 + 3HCl = H_3Fe(CN)_6 + KCl \quad [\times 2]$$

$$2H_3Fe(CN)_6 + 2HCl = 2H_4Fe(CN)_6 + Cl_2$$

$$2K_3Fe(CN)_6 + 8HCl = 6KCl + 2H_4Fe(CN)_6 + Cl_2$$

(४) यह हाइड्रोजन सल्फाइड को उपचित करके गन्धक देता है।

$$3H_2S + 6K_3Fe(CN)_6 = 4K_4Fe(CN)_6 + [K_2Fe''].Fe''(CN)_6 + 6HCN + 3S$$

टर्नबुल-नील (Turnbull's Blue)—पोटैसियम फेरिसायनाइड के विलयन में फेरस सलफेट का आधिक्य डालने पर नीला अवक्षेप आता है जिसे टर्नबुल-नील कहते हैं। पहले लोगों की यह धारणा थी कि यह फेरस फेरिसायनाइड, $Fe''_3[Fe'''(CN)_6]_2$ है। अविलेय प्रशन-नील इसकी तुलना में भिन्न है—$Fe_4'''[Fe''(CN)_6]_3$ पर अब यह विचार अधिक पुष्ट प्रतीत होता है कि प्रशन-नील और टर्नबुल नील एक ही पदार्थ है। दोनों एक दूसरे में परिवर्तित हो जाते हैं। साधारणतः टर्नबुल-नील बनने की प्रतिक्रिया निम्न प्रकार की है—

$$K_3[Fe'''(CN)_6] + Fe''SO_4 = \underset{\text{टर्नबुल-नील}}{[KFe''][Fe'''(CN)_6]} + K_2SO_4$$

$$\underset{\text{प्रशन-नील}}{[KFe'''][Fe''(CN)_6]} \rightleftharpoons \underset{\text{टर्नबुल-नील}}{[KFe''][Fe'''(CN)_6]}$$

वस्तुतः परिस्थितियों के अनुसार प्रशन-नील और टर्नबुल-नील दोनों में ही निम्न आयनों का योग होता है—

Fe^{++}, Fe^{+++}, $Fe(CN)_6^{----}$, $Fe(CN)_6^{---}$

$$\left.\begin{array}{c}\underbrace{Fe^{++} + Fe(CN)_6^{----}} \\ \uparrow\downarrow \quad\quad + K^+ \\ \overbrace{Fe^{+++} + Fe(CN)_6^{---}}\end{array}\right\} \rightarrow$$

—(१) $Fe'' K_2 [Fe'' (CN)_6]$
पोटैसियम फेरो फेरिसायनाइड

—(२) $Fe''' K [Fe'' (CN)_6]$
पोटैसियम फेरि फेरोसायनाइड

—(३) $Fe_3'' [Fe''' (CN)_6]_2$
फेरस फेरिसायनाइड

—(४) $Fe_4''' [Fe'' (CN)_6]_3$
फेरिक फेरोसायनाइड

इन चारों यौगिकों का मिश्रण प्रशन-नील, और टर्नबुल-नील दोनों में है।

सोडियम नाइट्रो-प्रशाइड, $Na_2 [Fe(CN)_5 NO]. 2H_2O$—यदि पोटैसियम फेरोसायनाइड को ५० प्रतिशत नाइट्रिक ऐसिड के साथ गरम करें, तो भूरा विलयन प्राप्त होता है। यह प्रतिक्रिया तब तक चले जब तक फेरस सलफेट के साथ सिलेटिया अवक्षेप न आ जाय। अब इस द्रव को ठंढा कर लें और पोटैसियम नाइट्रेट के जो मणिभ बनें, उन्हें पृथक् कर लें। विलयन को इस अवस्था में यदि सोडियम कार्बोनेट से शिथिल करें, और छान कर सुखावें, तो लाल रंग के मणिभ मिलेंगे। कई बार मणिभीकरण करके इन्हें शोधा जा सकता है। ये लाल मणिभ **सोडियम नाइट्रो-प्रशाइड** के हैं। इन्हें **सोडियम नाइट्रोसो फेरिसायनाइड** भी कह सकते हैं।

यह क्षार तत्त्वों के सलफाइड के साथ चटक बैंजनी रंग देता है—

$$Na_2S + Na_2 [Fe(CN)_5NO] = Na_3. [Fe_2(O:N).S:Na].(CN)$$

इसलिये इसका उपयोग प्रयोगशालाओं में कार्बनिक यौगिकों में गन्धक की पहिचान करने में होता है।

प्रश्न

१. लोहे के कौन कौन अयस्क हमारे देश में मिलते हैं ? इनसे लोहा कैसे तैयार करते हैं ?

२. पिटवाँ और ढलवाँ लोहे में क्या अन्तर है ? लोहे बनाने की बात भट्टी की व्याख्या करो। इस भट्टी में क्या प्रतिक्रियायें होती हैं ?

३. लोहे के धातुकर्म में वात भट्टी से क्या-क्या चीजें मिलती हैं, और उनके उपयोग क्या हैं ?

४. पिग लोहे से इस्पात कैसे तैयार करते हैं ? इस्पात कितने प्रकार की जानते हो ? इनके क्या उपयोग हैं ?

५. इस्पात, पिटवां लोहे और ढलवाँ लोहे में क्या संबंध है ? इस्पात बनाने की आधुनिक विधि बताओ। (पंजाब, १९३३)

६. लोहे और कार्बन का साम्य वक्र खींचो। पर्लाइट, सीमेण्टाइट और ओस्टेनाइट क्या हैं ?

७. पोटैसियम फेरोसायनाइड कैसे बनाओगे ? इस पर हलके और सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड की क्या क्रियायें होती हैं ? प्रशन-नील और टर्नबुल नील में क्या अन्तर है ?

८. फेरस ब्रोमाइड, फेरस सलफेट, लोह कार्बोनिल, फेरिक फिटकरी, इनके तैयार करने की विधियाँ और इनके गुण लिखो।

९. "निश्चेष्ट" लोहा किसे कहते हैं ? इनकी निश्चेष्टता किस कारण है और किस प्रकार दूर की जा सकती है ?

१०. फेरस लवणों के अपचायक गुणों के उदाहरण दो।

११. फेरस लवणों की तुलना मेंगनीज़ और तांबे के लवणों से करो।

अध्याय २५

अष्टम समूह के तत्त्व—(२) कोबल्ट और निकेल

[Cobalt and Nickel]

मैंडलीफ के आवर्त संविभाग में कई स्थानों पर परमाणुभार के क्रम का उल्लंघन किया गया है। उन स्थानों में से एक उदाहरण कोबल्ट-निकेल का भी है। कोबल्ट का परमाणुभार (५८.९४) निकेल के परमाणुभार (५८.६९) से कुछ अधिक है। फिर भी इसे पहला स्थान मिला है, और निकेल को इसके बाद का। कोबल्ट के बाद परमाणुभार के क्रम में ताँबे का स्थान है। परन्तु ताँबे के लवण कोबल्ट से इतने मिलते-जुलते नहीं हैं, जितने कि निकेल से। ताँबे और निकेल दोनों के ही लवण नीले, नील-हरे, हरित-नील या हरे होते हैं। लोहे और कोबल्ट के लवण एक से संकीर्ण सायनाइड बनाते हैं। इन बातों से स्पष्ट है कि यह उचित ही था कि कोबल्ट को लोहे के पास, और निकेल को कोबल्ट और ताँबे के बीच में स्थान मिले। एक्स रश्मि के चित्र ने इस बात की सिद्धि की—इसके आधार पर परमाणुसंख्या का जो क्रम निर्धारित हुआ, उसने लोहा, कोबल्ट और निकेल,—इस क्रम का समर्थन किया।

फेरस लवण, कोबल्ट लवण और निकेल लवणों में भी परस्पर समानता है। इनमें तत्त्वों की संयोज्यता २ है। तीनों के सलफाइड काले हैं, और अमोनियित माध्यम में अवक्षिप्त होते हैं, तीनों के हाइड्रौक्साइड अमोनियम क्लोराइड-अमोनिया मिश्रण में विलेय हैं, तीनों के सलफेट अमोनियम सलफेट के साथ समाकृतिक द्विगुण लवण, ध$_2$ SO_4. $(NH_4)_2SO_4$. $6H_2O$, बनाते हैं। ये तीनों तत्त्व कार्बोनिल यौगिक देते हैं। तीनों संकीर्ण सायनाइड देते हैं, पर निकेल के संकीर्ण सायनाइड अस्थायी हैं; लोह और कोबल्ट के एक से हैं— $K_3Fe(CN)_6$ और $K_3Co(CN)_6$; $K_4Fe(CN)_6$ और $K_4Co(CN)_6$। निकेल और कोबल्ट एक से संकीर्ण-नाइट्राइट, $K_3Ni(NO_2)_6$ और $K_3Co(NO_3)_6$ देते हैं। लोहे का संकीर्ण नाइट्राइट नहीं ज्ञात है। तीनों के क्लोराइड अमोनिया के साथ एक से द्विगुण लवण देते हैं—धCl_2. $6NH_3$, इसी प्रकार के द्विगुण यौगिक फेरस ब्रोमाइड, फेरस आयोडाइड, कोबल्टस ब्रोमाइड और कोबल्टस आयोडाइड भी देते हैं—$FeBr_2.6NH_3$; $FeI_2.6NH_3$; $CoBr_2.6NH_3$; और $CoI_2.6NH_3$.

कोबल्ट, Co

[Cobalt]

भारतवर्ष की अरावली पर्वत श्रेणियों में खेत्री आदि स्थानों में, और राजपूताने के अन्य स्थलों में कोबल्टाइट (Cobaltite) अयस्क (कोबल्ट का सल्फआर्सेनाइड) और डानाइट (Dainite) अयस्क (कोबल्ट युक्त आर्सेनो-माक्षिक) पाये जाते हैं। इन अयस्कों से कोबल्ट के सलफेट और सेहता की भाँति के जौहरियों के काम के अन्य पदार्थ तैयार किये जाते हैं। सिक्कम में लिन्नाइट (linnaeite) अयस्क $(Co, Ni, Fe)_3.S_4$ भी थोड़ी सी मात्रा में मिलता है। मैंगनीज अयस्कों में मिश्रित कोबल्ट भी पाया गया है। कोबल्ट का एक अयस्क, स्पाइस कोबल्ट (Speiss Cobalt) (Co, Ni, Fe) As_2, भी प्रसिद्ध है। कोबल्ट ग्लांस (Cobalt glance), CoAsS, कोबल्टाइट का ही एक रूप है।

कोबल्ट धातु का परिचय सन् १७३३ से आरम्भ होता है। यह ठीक है कि इससे पूर्व मिश्र देश में बर्त्तनों को रंगने में कोबल्ट अयस्कों का उपयोग होता था। कोबल्ट या जर्मन कोबोल्ड (Kobold) का अर्थ "पृथ्वी पर रहने वाली आत्मा" है। यह नाम कोबल्ट के किसी विषैले खनिज को दिया गया था। सन् १५४० में पता चला कि यह कोबल्ट अयस्क काँच को नीला रंग देता है। सन् १७३३ में ब्राण्ट (Brandt) ने अयस्क में से कोबल्ट धातु तैयार की।

धातु कर्म—अयस्क का चूरा किया जाता है, और फिर उत्प्लावन विधि द्वारा (चूरे में पानी, तारपीन तेल और सोडा मिला कर) फेन उठा कर इसका सान्द्रीकरण करते हैं। इस प्रकार प्राप्त अयस्क को फिर छोटी छोटी वात भट्टियों में जारण करते हैं। जारण करते समय सोडा और बालू भी मिला देते हैं। कोबल्ट भारी होने के कारण नीचे की तह में आ जाता है और अयस्क का लोहा ऊपर की हलकी तह में रहता है। ऊपर की यह तह अलग कर दी जाती है।

नीचे वाली तह में जो जारित अयस्क मिलता है उसे स्पाइस (Speiss) कहते हैं। इसमें कोबल्ट, निकेल, लोहे और ताँबे के आर्सेनाइड और सलफाइड होते हैं।

स्पाइस को पीस कर नमक के साथ फिर तपाते हैं। ऐसा करने पर गन्धक और आर्सेनिक तो उड़ जाता है, और धातुओं के क्लोराइड बन जाते हैं। इनके विलयन में लोहे का छीजन डालने पर ताँबा अवक्षिप्त हो जाता है, जिसे अलग कर लेते हैं। फिर कॉस्टिक सोडा का विलयन मिलाते हैं। ऐसा करने पर निकेल और कोबल्ट दोनों के हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त होते हैं। इन्हें तपा कर उनके ऑक्साइड मिलते हैं।

कोबल्ट और निकेल के ऑक्साइडों को अलग अलग करने के लिये उन्हें हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलते हैं, और फिर खड़िया से विलयन को शिथिल करते हैं। अब विलयन में विरंजन चूर्ण (ब्लीचिंग पाउडर) डालते हैं। ऐसा करने पर कोबल्ट तो हाइड्रौक्साइड के रूप में अवक्षिप्त हो जाता है, पर निकेल विलयन में ही रहता है—

$$2CoCl_2 + 2Ca(OH)_2 + CaOCl_2 + H_2O = 2Co(OH)_3 \downarrow + 3CaCl_2$$

कोबल्ट हाइड्रौक्साइड को तपाने पर कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड, Co_3O_4, बनता है—

$$12Co(OH)_3 = 4Co_3O_4 + 18H_2O + O_2$$

इस कोबल्टिक ऑक्साइड में ऐल्यूमीनियम या कोयला मिला कर गरम करें (अथवा इसे हाइड्रोजन या कार्बन एकौक्साइड के प्रवाह में गरम करें) तो कोबल्ट धातु मिलेगी—

$$Co_3O_4 + 4C = 3Co + 4CO$$
$$3Co_3O_4 + 8Al = 9Co + 4Al_2O_3$$
$$Co_3O_4 + 4CO = 3Co + 4CO_2$$

ऐल्यूमीनियम चूर्ण के साथ गरम करने पर अच्छी ठोस धातु मिलती है।

विद्युत्विच्छेदन द्वारा—कोबल्ट सलफेट के विलयन में अमोनिया और अमोनियम सलफेट मिला कर प्लैटिनम विद्युत्द्वारों द्वारा विद्युत् विच्छेदन करने से शुद्ध कोबल्ट धातु मिलती है।

धातु के गुण—यह श्वेत धातु है, जो शुद्ध लोहे या निकेल की अपेक्षा अधिक कठोर है। कोबल्ट में हलका चुम्बकत्व गुण है। यह १४९०° पर पिघलता है। इसका घनत्व ८·८ है। कोबल्ट अपने आयतन का १० गुना आयतन हाइड्रोजन शोषित करता है।

कोबल्ट न तो नम हवा में उपचित होता है, न शुष्क हवा में। केवल रक्ततप्त किये जाने पर धीरे धीरे उपचित होता है। हैलोजनों के योग से यह हैलाइड देता है।

हलके हाइड्रोक्लोरिक और सलफ्यूरिक ऐसिडों के साथ प्रतिक्रिया करके यह कोबल्टस लवण और हाइड्रोजन देता है। इसी प्रकार नाइट्रिक ऐसिड में भी यह घुलता है। यह सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड में डुबोने पर लोहे के समान निष्क्रिय भी हो सकता है। यह निष्क्रियता उसी प्रकार दूर की जा सकती है जैसे लोहे की।

कोबल्ट के ऑक्साइड—कोबल्ट के तीन स्थायी ऑक्साइड और एक अति अस्थायी परौक्साइड है—

ऑक्साइड	सूत्र	प्रकृति	लवण
कोबल्टस ऑक्साइड ...	CoO	भास्म	कोबल्टस
कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड ...	Co_3O_4	—	—
कोबल्टिक ऑक्साइड ...	Co_2O_3	भास्म	कोबल्टिक
कोबल्ट परौक्साइड ...	CoO_2	आम्ल	कोबल्टाइट

कोबल्टस ऑक्साइड, CoO—यह कोबल्टिक ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर बनता है। कोबल्टस लवण में कास्टिक सोडा का विलयन डालने पर जो कोबल्टस हाइड्रौक्साइड, $Co(OH)_2$, बनता है, उसे वायु के अभाव में गरम करने पर भी यह मिलता है—

$$Co_2O_3 + H_2 = 2CoO + H_2O$$
$$Co(OH)_2 = CoO + H_2O$$

कोबल्टस ऑक्साइड धूसर वर्ण का चूर्ण है। हवा में गरम किये जाने पर यह कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड, Co_3O_4, देता है। यह ऐसिडों में घुलने पर कोबल्टस लवण देता है—

$$CoO + H_2SO_4 = CoSO_4 + H_2O$$

कोबल्टस हाइड्रौक्साइड, $Co(OH)_2$—यह क्षार और कोबल्टस लवणों के योग से बनता है—

$$CoCl_2 + 2NaOH = Co(OHC)_2 1 + 2Na$$

कास्टिक सोडा के आधिक्य में यह बहुत थोड़ा सा ही विलेय है। पर यह अमोनिया के आधिक्य में घुल जाता है—संकीर्ण यौगिक बनते हैं।

फेरस और मैंगनस ऑक्साइड के समान कोबल्टस ऑक्साइड भी हवा से ऑक्सीजन ग्रहण करके भूरा कोबल्टिक ऑक्साइड हो जाता है—

$$4Co(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Co(OH)_3$$

कोबल्टस ऑक्साइड दो रूपों का पाया जाता है—एक तो नीला, और दूसरा गुलाबी।

कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड, Co_3O_4—यह ऑक्साइड सबसे अधिक स्थायी है। कोबल्ट नाइट्रेट को जोरों से तपाने पर या कोबल्टस ऑक्साइड को हवा में गरम करने पर यह बनता है—

$$3Co(NO_3)_2 = Co_3O_4 + 6NO_2 + O_2$$

$$6CoO + O_2 = 2Co_3O_4$$

यह काला चूर्ण है। हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम किये जाने पर यह धातु देता है। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से यह कोबल्टस क्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$Co_3O_4 + 8HCl = CoCl_2 + 2CoCl_3 + 4H_2O$$

$$2CoCl_3 = 2CoCl_2 + Cl_2$$

$$Co_3O_4 + 8HCl = 3CoCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

कोबल्टिक ऑक्साइड, Co_2O_3—ऐसी धारणा है कि यदि कोबल्ट नाइट्रेट को धीरे धीरे गरम करें तो कोबल्टिक ऑक्साइड बनता है—

$$4Co(NO_3)_2 = 2Co_2O_3 + 8NO_2 + O_2$$

बहुत संभव है कि कोबल्टस लवण के विलयन में विरंजन चूर्ण अथवा कास्टिक सोडा और आयोडीन छोड़ने पर जो ऑक्साइड मिलता है, वह कोबल्टिक ऑक्साइड ही हो, अथवा यह कोबल्ट परौक्साइड भी हो सकता है। कुछ लोगों की धारणा यह है; कि कोबल्टिक ऑक्साइड कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड और पृष्ठ पर अधिशोषित ऑक्सीजन का मिश्रण है।

$$4Co_3O_4[O_2] = 6Co_2O_3$$

कोबल्टिक हाइड्रौक्साइड, $Co(OH)_3$—कोबल्टस लवण के विलयन में सोडियम हाइपोक्लोराइट, या कोई और उपचायक क्षार छोड़ने पर यह बनता है।

यह हाइड्रौक्साइड हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में ठंडे तापक्रम पर भूरे रंग का विलयन देता है, जो गरम किये जाने पर क्लोरीन दे डालता है—

$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + 6H_2O + Cl_2$$

कोबल्ट परौक्साइड, CoO_2—कोबल्टस लवणों पर कुछ उपचायक पदार्थों के योग से यह संभवतः बनता है। यह स्वयं अति अस्थायी है, पर इसके लवण बनाये जा सकते हैं जिन्हें कोबल्टाइट, (cobaltite) कहा जाता है जैसे वेरियम कोवल्टाइट, $BaCoO_3$.

कोबल्टस लवण

[Cobaltous Salts]

कोबल्टस लवणों की सामान्य प्रतिक्रियायें—कोबल्टस लवण या तो नीले होते हैं या गुलाबी। हाइड्रेटित लवणों का रंग बहुधा गुलाबी होता है। इनके विलयन में भी चटक गुलाबी रंग कोबल्टस आयन Co^{++} का होता है। ये निम्न प्रकार आयनित होते हैं—

$$CoCl_2 \rightleftharpoons Co^{++} + 2Cl^-$$

कोबल्टस लवण कॉस्टिक क्षारों के योग से नीला या गुलाबी हाइड्रौक्साइड का अवक्षेप देता है—

$$Co^{++} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_2 \downarrow$$

अमोनिया विलयन से भी आरंभ में अवक्षेप आता है, पर वह शीघ्र ही अमोनिया के आधिक्य में घुल जाता है। संकीर्ण कोवल्टैमिन (cobaltammine) यौगिक बनते हैं।

क्षारीय या शिथिल विलयनों में कोबल्टस लवण हाइड्रोजन सलफाइड के योग से काले कोबल्ट सलफाइड, CoS, का अवक्षेप देते हैं। यह अवक्षेप शीघ्र ही ऐसा बन जाता है, कि हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में नहीं घुलता। अम्लराज में (या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट के मिश्रण में) गरम करने पर घुलता है।

हाइपोक्लोराइटों के योग से कोबल्टस लवण काला अवक्षेप कोबल्टिक हाइड्रौक्साइड का देते हैं।

कोबल्टस लवण सोडियम बाइकार्बोनेट के आधिक्य के साथ सोडियम कोबल्टोकार्बोनेट का गुलाबी अवक्षेप देते हैं।

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$
$$2Na_2CO_3 + Co(CO_3) = Na_4Co(CO_3)_3$$

यह कोबल्टो-कार्बोनेट ब्रोमीन-जल के योग से सोडियम कोबल्टि-कार्बोनेट, $Na_3Co(CO_3)_3$, देता है जो सेब के-से रंग का होता है।

$$2Na_4Co(CO_3)_3 + Br_2 = 2Na_3Co(CO_3)_3 + 2NaBr$$

यह हरा रंग गरम करने पर भी परिवर्तित नहीं होता। इस परीक्षण को **पालित-परीक्षण** (Palit's test) कहते हैं। निकेल और कोबल्ट के बीच में इस प्रयोग द्वारा पहिचान की जा सकती है।

कोबल्टस क्लोराइड, $CoCl_2 . 6H_2O$—साधारण कोबल्ट क्लोराइड कोबल्टस लवण ही है। कोबल्ट धातु या इसके ऑक्साइड को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर यह बनता है—

$$Co + 2HCl = CoCl_2 + H_2$$

चटक लाल रंग के इसके जलग्राही मणिभ होते हैं। इसके मणिभों में साधारणतः पानी के ६ अणु होते हैं, पर कम अणु वाले हाइड्रेट भी ज्ञात हैं। निर्जल क्लोराइड गहरे नीले रंग का होता है। १०० ग्राम पानी में १५° पर ५० ग्राम निर्जल क्लोराइड विलेय है।

कोबल्ट क्लोराइड का विलयन ३०° तक तो गुलाबी रहता है, पर गरम करने पर ५०° पर नीला पड़ जाता है। बेसेट (Bassett) के अनुसार गुलाबी विलयन हाइड्रेटित कोबल्ट आयनों के कारण है। कोबल्ट के साथ पानी निम्न प्रकार संयुक्त है—

$$Co(H_2O)_6^{++}, \quad Co(H_2O)_4^{++} \text{ आदि}$$

नीले कोबल्ट क्लोराइड में $CoCl_4^{--}$ आयन अथवा $[Co.Cl_3.H_2O]^-$ आयन होती है। साधारणतः कोबल्ट क्लोराइड का आयनीकरण निम्न प्रकार हुआ।

$$CoCl_2 \rightleftharpoons Co^{++} + 2Cl^-$$

गुलाबी विलयनों में इसकी कोबल्ट आयन निम्न प्रकार की होती है—

$$Co^{++} + 6H_2O \rightleftharpoons Co(H_2O)_6^{++}$$

ऊँचे तापक्रम पर यह हाइड्रेटित धन आयन विभक्त होकर संकीर्ण ऋण आयन बन जाती है, जो नीले रङ्ग की होती है—

$$Co(H_2O)_6^{++} + 4Cl^- \rightleftharpoons CoCl_4^{--} + 6H_2O$$

अथवा

$$2CoCl_2 \rightleftharpoons Co^{++} + CoCl_4^{--}$$

कोबल्ट क्लोराइड अमोनिया के साथ संकीर्ण यौगिक, $CoCl_2 . 6NH_3$, देता है।

गुप्त-स्याही—कोबल्ट क्लोराइड के विलयन का उपयोग गुप्त स्याही बनाने में होता है। इसके गुलाबी विलयन से यदि कागज़ पर कुछ लिख दिया जाय तो सूखने पर अक्षर नहीं दीखते। पर कागज़ को गरम करें तो इनका रंग नीला-हरा हो जाता है, और अक्षर दिखायी देने लगते हैं। ठंढा होने पर रंग फिर उड़ जाता है।

कोबल्टस ब्रोमाइड, $CoBr_2 . 6H_2O$—कोबल्ट धातु को ब्रोमीन वाष्पों में गरम करने पर यह लवण निर्जल रूप में मिलता है। कोबल्ट कार्बोनेट और हाइड्रो ब्रोमिक ऐसिड के योग से इसका विलयन मिलता है। यह अमोनिया के साथ हलके गुलाबी रंग का संकीर्ण लवण, $CoBr_2 . 6NH_3$ देता है।

कोबल्टस आयोडाइड, CoI_2—यह कोबल्ट को आयोडीन वाष्पों में गरम करने पर, अथवा कोबल्ट को आयोडीन और पानी के साथ गरम करने पर मिलता है। पानी की मात्रा के अनुसार इसके मणिभों का गुलाबी या हरा रंग होता है। अमोनिया के साथ यह $CoI_2 . 6NH_3$ बनाता है।

कोबल्टस सलफ़ेट, $CoSO_4 . 7H_2O$—कोबल्ट ऑक्साइड, या कोबल्ट धातु और हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से कोबल्टस सलफेट बनता है। इसके मणिभ फेरस सलफेट के मणिभों के समाकृतिक हैं। भिन्न भिन्न तापक्रमों पर भिन्न भिन्न हाइड्रेट वाले मणिभ बनते हैं। जैसे ४०°–५०° पर षट् हाइड्रेट, $CoSO_4 . 6H_2O$ के मणिभ मिलेंगे। सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में छोड़ने पर चतुः हाइड्रेट, $CoSO_4 . 4H_2O$, के मणिभ।

१०० ग्राम पानी में २०° पर ३६ ग्राम और १००° पर ८३ ग्राम निर्जल सलफेट विलेय है। श्वेत तप्त करने पर निर्जल सलफ़ेट कोबल्टो-कोबल्टिक ऑक्साइड में परिणत हो जाता है।

फेरस अमोनियम सलफेट के समान **कोबल्ट अमोनियम सलफेट, $CoSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6H_2O$**, भी ज्ञात है। यह दोनों सलफेटों को साथ साथ तुल्य मात्रा में मिला कर मणिभीकरण करने से मिलता है। इसके मणिभ गुलाबी रंग के होते हैं।

कोबल्ट पोटैसियम सलफेट, $CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$, भी ज्ञात है।

कोबल्ट नाइट्रेट, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$—कोबल्ट कार्बोनेट को नाइट्रिक ऐसिड में घोलने पर यह मिलता है। यह गुलाबी रंग का होता है।

पोटैसियम कोबल्टि-नाइट्राइट, $K_3Co(NO_2)_6$ या फिशर लवण—यद्यपि कोबल्ट नाइट्राइट तो नहीं ज्ञात है, पर यह संकीर्ण नाइट्राइट अवश्य बहुत काम आता है। यदि कोबल्ट लवण के विलयन में ऐसीटिक ऐसिड डालें, और फिर पोटैसियम नाइट्राइट छोड़ें तो इसका मणिभीय अविलेय चटक पीला अवक्षेप आवेगा।

प्रतिक्रिया निम्न प्रकार हैं।

$$KNO_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons HNO_2 + CH_3COOK \quad \times[2]$$
$$CoCl_2 + 2KNO_2 = Co(NO_2)_2 + 2KCl$$
$$Co(NO_2)_2 + 2HNO_2 = Co(NO_2)_3 + H_2O + NO$$
$$3KNO_2 + Co(NO_2)_3 = K_3Co(NO_2)_6$$

$$7KNO_2 + 2CH_3COOH + CoCl_2 \rightleftharpoons 2CH_3COOK + 2KCl + H_2O + NO + K_3Co(NO_2)_6 \downarrow$$

निकेल से जो इसी प्रकार का सोडियम निकेलि-नाइट्राइट बनता है, वह ऐसिड माध्यम में विलेय है। अतः इस क्रिया द्वारा निकेल और कोबल्ट का भेद किया जा सकता है।

कोबल्ट परमाणु का गठन निम्न है—

$$Co = १s^{२}.\ २s^{२}.\ २p^{६}.\ ३s^{२}.\ ३p^{६}.\ ३d^{७}.\ ४s^{२}.$$

अतः कोबल्टिक आयन का गठन निम्न होगा—

$$Co^{+++} = १s^{२}.\ २s^{२}.\ २p^{६}.\ ३s^{२}.\ ३p^{६}.\ ३d^{६}.$$

इस प्रकार इस आयन की सह-संयोज्यता ६ हुई। कोबल्टि-नाइट्राइट बनाने में ६ नाइट्राइट आयनों से ६ ऋणाणु मिलेंगे। अतः इस नयी संकीर्ण आयन की संयोज्यता −६+३ = −३ होगी (+३ कोबल्टिक आयन की)—

$$Co^{+++} + 6(NO_2^{-}) = [Co(NO_2)_6]^{---}$$

पोटैसियम कोबल्टि-नाइट्राइट का संगठन निम्न हुआ—

$$\left[\begin{array}{l} NO_2 \diagdown \quad \diagup NO_2 \\ NO_2 - Co - NO_2 \\ NO_2 \diagup \quad \diagdown NO_2 \end{array} \right]^{---}$$

कोबल्ट सलफाइड, CoS—कोबल्ट लवण से विलयन में सोडियम ऐसीटेट या अमोनिया छोड़ कर हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर कोबल्ट सलफाइड का काला अवक्षेप आता है। आम्ल माध्यमों में इसका अवक्षेपण नहीं होता, यद्यपि यह स्वयं अम्लों में विलेय नहीं है। बिलकुल ताज़ा अवक्षेप अम्लों में घुलता है, पर रक्खे रहने पर इसके पृष्ठ तल की शक्ति क्षीण हो जाती है, और तब यह अविलेय हो जाता है।

कोबल्ट सलफाइड को गन्धक के साथ हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करने पर दूसरे सलफाइड, CoS_2, Co_2S_3 और Co_2S भी बनते हैं। पीले अमोनियम सलफाइड के साथ एक पर-सलफाइड, Co_2S_7, भी बनता है।

कोबल्टस कार्बोनेट, $CoCO_3$—कोबल्ट लवण में सोडियम कार्बोनेट का विलयन डालने पर कोबल्ट कार्बोनेट का चटक लाल चूर्ण प्राप्त होता है। यह संभवतः भास्म लवण, $CoCO_3 . 4Co(OH)_2$ है।

कोबल्ट कार्बोनिल—कोबल्ट के दो कार्बोनिल उल्लेखनीय हैं।

(१) द्विकोबल्ट अष्टकार्बोनिल, $Co_2(CO)_8$, और (२) चतुःकोबल्ट द्वादश कार्बोनिल, $Co_4(CO)_{12}$

कोबल्ट के महीन चूर्ण पर १५०° पर ४० वायुमंडल के दाब पर कार्बन एकौक्साइड की प्रतिक्रिया से द्विकोबल्ट अष्ट कार्बोनिल, $Co_2(CO)_8$, बनता है। इसके मणिभ नीरंग रंग के होते हैं, जिनका द्रवणांक ५१° है। इसे ६०° तक गरम करने पर काले रंग का $Co_4(CO)_{12}$ या $[Co(CO)_3]$ बनता है। यह बैंज़ीन में विलेय है, और विलयन में से काले मणिभ देता है।

कोबल्ट सिलिकेट स्माल्ट (smalt)—कोबल्ट ऑक्साइड को सिलिका और पोटैसियम कार्बोनेट के साथ गलाने पर यह मिलता है। यह चटक नीले रंग का काँच है। इसे पीस कर सुन्दर नीला वर्णक तैयार किया जाता है। काँच और पोर्सिलेन के नीले बर्त्तन तैयार करने में यह काम आता है। प्रसिद्ध चीनी नीली पोर्सिलेन में रंग कोबल्ट यौगिकों का ही होता है।

थेनार्ड नील (Thenard's blue)–यह संभवतः कोबल्ट ऐल्यूमिनेट है। कोबल्ट फॉसफेट को ताजे अवक्षिप्त ऐल्यूमिना के साथ गलाने पर यह बनता है। रक्ततप्त करने के अनन्तर पानी के साथ इसे पीस कर सुन्दर नीला वर्णक तैयार करते हैं।

रिनमैन हरित (Rinman's green)--यह यशद ऑक्साइड, ZnO, और कोबल्ट यौगिक को साथ साथ गलाने पर बनता है। यह संभवतः कोबल्ट ज़िंकेट है। यह हरे रंग का वर्णक देता है।

कोबल्टिक लवण

[Cobaltic Salts]

सरल कोबल्टिक लवण नहीं पाये जाते। ये द्विगुण और संकीर्ण यौगिकों के रूप में ही स्थायी हैं, जैसे फिटकरी, कोबल्टि-सायनाइड, कोबल्टि-नाइट्राइट और कोबल्टैमिन।

कोबल्टिक फिटकरी—कोबल्टस सलफेट और अमोनियम सलफेट के विद्युत्-विच्छेदन करने पर (यदि ऐनोड को रन्ध्रमय पात्र में रक्खा जाय) यह फिटकरी मिलती है। यह कोबल्टिक अमोनियम सलफेट है—

$$(NH_4)_2 SO_4 . Co_2 (SO_4)_3 . 24H_2O$$

ऐनोड (धन द्वार) पर कोबल्टस लवण उपचित होकर कोबल्टिक हो जाता है—

$$\underset{\text{कैथोड पर}}{Co^{++}} \leftarrow CoSO_4 \longrightarrow SO_4^{--} \rightarrow \underset{\text{ऐनोड पर}}{SO_4}$$

$$2CoSO_4 + SO_4 = 2Co_2 (SO_4)_3$$

कोबल्ट फिटकरी के नीले अष्टफलकीय मणिभ होते हैं। ये प्रबल उपचायक हैं।

कोबल्टि-सायनाइड—कोबल्टस लवण के विलयन में यदि पोटैसियम सायनाइड का विलयन छोड़ा जाय तो कोबल्टस सायनाइड का भूरा-श्वेत अवक्षेप मिलेगा—

$$CoSO_4 + 2KCN = Co (CN)_2 \downarrow + K_2 SO_4$$

पोटैसियम सायनाइड के आधिक्य में यह अवक्षेप विलेय है। घुलने पर **पोटैसियम कोबल्टो-सायनाइड** $K_4 Co'' (CN)_6$, बनता है—

$$Co (CN)_2 \downarrow + 4KCN = K_4 Co'' (CN)_6$$

इसके विलयन में एलकोहल छोड़ने पर मूँगे के रंग का अवक्षेप कोबल्टो-सायनाइड का आता है।

यदि कोबल्टो-सायनाइड के विलयन में थोड़ा सा ऐसीटिक या हाइ-

ड्रोक्लोरिक ऐसिड डाल कर प्याली में उबाला जाय, तो इसका शीघ्र उपचयन हो जाता है और पोटैसियम कोबल्टि-सायनाइड, $K_3Co(CN)_6$, बनता है।

$$\left.\begin{array}{r} 2K_4Co\ (CN)_6 + H_2O + O = 2K_3Co\ (CN)_6 + 2KOH \\ H_2O + O_2 = H_2\ O_2\ + O \end{array}\right\}$$

साथ ही साथ तुल्य मात्रा हाइड्रोजन परौक्साइड की भी बनती है, मानो आत्मोपचयन या स्वतः उपचयन का (autooxidation) उदाहरण हो।

पोटैसियम कोबल्टि-सायनाइड के मणिभ पीले, स्थायी और पोटैसियम फेरिसायनाइड के समाकृतिक हैं।

यह यौगिक ताम्र सल्फेट के साथ नीला अवक्षेप ताम्र **कोबल्टि-सायनाइड** का देता है—

$$6CuSO_4 + 2K_3Co\ (CN)_6 = 2Cu_3\ [Co\ (CN)_6]_2 \downarrow + 3K_2SO_4$$

रजत नाइट्रेट के साथ इसी प्रकार श्वेत अवक्षेप **रजत कोबल्टि-**सायनाइड का मिलता है—

$$3AgNO_3 + K_3\ Co\ (CN)_6 = Ag_3\ Co\ (CN)_6 \downarrow + 3KNO_3$$

इस अवक्षेप में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर मणिभीय कोबल्टि-सायनिक ऐसिड, $H_3\ Co\ (CN)_6$, बनता है।

$$2Ag_3\ Co\ (CN)_6 + 3H_2S = 3Ag_2\ S \downarrow + 2H_3\ Co\ (CN)_6$$

कोबल्टैमिन (Cobaltammines)—कोबल्ट के लवणों में अमोनिया आधिक्य में डाल कर और फिर विलयन का विभिन्न परिस्थितियों में उपचयन करके अनेक संकीर्ण यौगिक बनाये गये हैं, जिन्हें कोबल्टैमिन कहते हैं। इनका विस्तृत विवरण देना यहाँ संभव नहीं है। हम केवल कुछ का उल्लेख करेंगे—

(१) **षष्ठैमिन कोबल्टिक क्लोराइड**, $(NH_3)_6\ CoCl_3$ —या लुटिओ-कोबल्टिक क्लोराइड—यह कोबल्ट क्लोराइड, अमोनिया और अमोनियम क्लोराइड के योग से बनता है। यह लाल पीत रंग का है।

(२) **क्लोरो पंचैमिन कोबल्टिक क्लोराइड**, $[(NH_3)_5Cl.\ Co]\ Cl_2$ —यह लाल होता है।

(३) **द्विक्लोरो-चतुः ऐमिन कोबल्टिक क्लोराइड**, $[(NH_3)_4\ Cl.\ Co]\ Cl$—यह सुन्दर हरे रंग का होता है।

संयोज्यता सिद्धान्त की दृष्टि से इन यौगिकों का वर्णन बड़े महत्व का है। कोबल्ट की सवर्ग संयोज्य-संख्या (coordinate number) ६ है। इस दृष्टि से हम इन्हें निम्न प्रकार चित्रित करेंगे—

(१) $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{+++} + 3Cl^-$

$$\left[\begin{array}{ccc} H_3N\diagdown & & \diagup NH_3 \\ H_3N— & Co & —NH_3 \\ H_3N\diagup & & \diagdown NH_3 \end{array}\right]^{+++} + 3Cl^-$$

म्यू १००० = ४३१·६ (तुल्य चालकता)

(२) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5Cl]^{++} + 2Cl^-$

$$\left[\begin{array}{ccc} H_3N\diagdown & & \diagup NH_3 \\ H_3N— & Co & —NH_3 \\ H_3N\diagup & & \diagdown Cl \end{array}\right]^{++} + 2Cl^-$$

म्यू १००० = २६४·४

(३) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4Cl_2]^{+} + Cl^-$

$$\left[\begin{array}{ccc} H_3N\diagdown & & \diagup NH_3 \\ H_3N— & Co & —Cl \\ H_3N\diagup & & \diagdown Cl \end{array}\right]^{+} + Cl^-$$

म्यू १००० = ९८·३५

(४) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

$$\left[\begin{array}{ccc} H_3N\diagdown & & \diagup Cl \\ H_3N— & Co & —Cl \\ H_3N\diagup & & \diagdown Cl \end{array}\right]^{\circ}$$

म्यू १००० = ०.

इनमें से पहले यौगिक में सम्पूर्ण क्लोरीन आयनित होती है। इसकी अणु-चालकता सब से अधिक है।

दूसरे यौगिक में पूरी क्लोरीन की २/३ आयनित होती है जैसा कि रजत नाइट्रेट से अवक्षेपण करके मालूम किया जा सकता है। इसकी चालकता पहले की चालकता से कम है।

तीसरे यौगिक में आयनित होने वाली क्लोरीन की मात्रा सम्पूर्ण क्लोरीन की एक-तिहाई है। इसकी चालकता और भी कम है।

चौथे यौगिक में क्लोरीन की सम्पूर्ण मात्रा यद्यपि उतनी ही है, पर यह रजत नाइट्रेट से अवक्षेप नहीं देती, अर्थात् इसमें क्लोरीन आयन है ही नहीं। इसकी चालकता स्पष्टतः शून्य है।

निकेल

[Nickel]

खेत्री और राजपूताने के अन्य स्थानों में ताँबे की खानों के समीप ही निकेल पाया जाता है। ट्रावंकोर और कोलर की खानों में भी ०·६४ प्रतिशत के लगभग निकेल चैलकोपाइराइट (chalcopyrite) में पाया जाता है। सन् १९२७ के नामटू के बर्मा कॉरपोरेशन ने भी निकेल-स्पाइस (nickel speiss) प्राप्त करना आरम्भ कर दिया है। इस स्पाइस में २६ प्रतिशत के लगभग निकेल, १३ प्रतिशत के लगभग ताँबा, ३-४ प्रतिशत कोबल्ट और कुछ चाँदी है। यहां से यह स्पाइस युद्ध के पूर्व तक हैम्बर्ग भेजा जाता रहा।

कोबल्ट का उल्लेख करते समय हम कह चुके हैं कि **लिन्नाइट,** $(Fe, Co, Ni)_3 S_4$ और **स्पाइस कोबल्ट,** $(Co, Fe, Ni) As_2$, में निकेल और कोबल्ट दोनों हैं। निकेल के अन्य अयस्क **कुफर निकेल** (Kuper nickel), $Ni As$; निकेल ग्लांस, (nickel glance) $Ni AsS$, **निकेल ओकर** (nickel ochre), $Ni_3 (AsO_4)_2$. गारनीराइट (garnierite), $2 (Ni, Mg)_5 Si_4 O_{13}. 3H_2O$, हैं, और गारनीराइट निकेल और मेगनीशियम का द्विगुण-सिलिकेट है, इससे बहुधा अधिकांश निकेल प्राप्त की जाती है।

कैनेडियन अयस्कों से निकेल प्राप्त करना—कैनेडा के सडबरी बेसिन में **पायरोटाइट** (Fe_8S_9); **चैलकोपाइराइट** $(Cu, Fe)S_2$, और **पेंटलैण्डाइट** (pentlandite) $(Ni, Fe)_{11}S$, ये तीन अयस्क विशेष पाये जाते हैं। इस अन्तिम अयस्क में से बहुधा निकेल प्राप्त किया जाता है।

सब से पहले पेंटलैंडाइट को अन्य दो अयस्कों से पृथक् करते हैं। इसके बाद अयस्क को तपाया जाता है। ऐसा करने पर ताँबा और निकेल इकट्ठा हो जाते हैं, और लोहा गल्य बन कर अलग हो जाता है। धातु प्राप्त करने की निम्न अवस्थायें हैं—

१—**सान्द्रीकरण**—अयस्क को हाथ से छाँटा जाता है, और शिलाओं का कूड़ा कचरा बीन डालते हैं।

क्योंकि लोहा और निकेल दोनों चुम्बकीय धातुएँ हैं, अतः बलशील चुम्बकीय क्षेत्र में कुछ सान्द्रीकरण किया जाता है।

अब तारपीन के तेल, और वायु द्वारा फेन उठा कर उत्प्लावन विधि का आश्रय लेते हैं। चैलकोपाइराइट आसानी से ऊपर उतराकर आ जाता है, पेंटलैंडाइट कुछ संकोच करता है, और पायरोटाइट तो नीचे ही बैठा रहता है। इस प्रकार तीनों को बहुत कुछ अलग कर लिया जाता है।

२ जारण (roasting)—सान्द्रीकरण के बाद अयस्क को हवा में तपाते हैं। ऐसा करने से इसका अधिकांश गन्धक ऑक्साइड बन कर उड़ जाता है—

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

इस प्रतिक्रिया में इतना ताप उत्पन्न होता है, कि एक बार चालू कर देने पर फिर गरम करने की आवश्यकता नहीं रहती।

३. क्षेपक भट्टी में निस्तापन—जारित अयस्क को क्षेपक भट्टी में डाल कर तपाते हैं। अयस्क गल जाता है। लोहे, निकेल और ताँबे के गले हुये सलफाइड नीचे बैठ जाते हैं। ऊपर अनावश्यक भाग तैरता रहता है। इसे अलग बहा लेते हैं।

४. बेसीमरीकरण (Bessemerisation)—इस अवस्था में प्राप्त निस्तप्त अयस्क में ताँबा और निकेल २५% के लगभग होता है, यद्यपि आरम्भ में अयस्क में ताँबा ४-५% और निकेल २% थी। बेसीमर परिवर्त्तकों में उपचयन करके इनकी सान्द्रता और बढ़ायी जाती है। ये परिवर्त्तक बेलनाकार इस्पात के बने पात्र होते हैं जिनमें आग्नेय पदार्थ का अस्तर होता है, और दाब पर हवा भीतर भेजने के नल-द्वार होते हैं। निस्तप्त अयस्क में बालू द्रावक के रूप में मिला दी जाती है। दाब पर हवा परिवर्त्तक में प्रविष्ट कराते हैं, और अयस्क को गरम करते हैं। फेरस सिलिकेट गल्य बन कर ऊपर आ जाता है। इसे काँछ कर अलग कर देते हैं।

इस स्थान पर प्राप्त सान्द्र द्रव्य में अब ८०% निकेल और ताँबा होते हैं। इस द्रव्य को अब शोधनालयों में भेजते हैं, जहाँ निकेल को ताँबे से अलग किया जाता है। ऐसा करने की दो विधियाँ हैं, जिनका उल्लेख नीचे किया जायगा। एक तो ऑरफोर्ड विधि (Orford Process) और दूसरी मौंड विधि (Mond's Process)।

५. ताँबे से निकेल को अलग करना—ऑरफोर्ड विधि—यह विधि इन दो बातों पर निर्भर है कि (१) सोडियम सलफाइड में निकेल सलफाइड और ताम्र सलफ़ाइड की विलेयतायें अलग अलग हैं, (२) ताम्र सलफाइड मिले सोडियम सलफाइड का घनत्व निकेल सलफाइड के घनत्व से भिन्न है।

बेसीमर परिवर्त्तक से प्राप्त सान्द्र द्रव्य को वात भट्टी में शोरा, कोक और सोडियम ऐसिड सलफेट के साथ गलाते हैं। ऐसा करने पर सलफेट के अपचयन से सलफाइड बनता है—

$$2NaHSO_4 + 8C = Na_2S + H_2S + 8CO$$

गले हुए द्रव्य में इस प्रकार निकेल सलफाइड, ताम्र सलफाइड और सोडियम सलफाइड होते हैं। समस्त द्रव्य गल कर दो स्पष्ट तहों वाला बन जाता है। ऊपर की तह में ("tops") ताँबे और सोडियम के सलफाइड होते हैं, और नीचे की तह में ("bottoms") निकेल सलफाइड होता है। ऊपर की तह ताँबा निकालने के लिये भेज दी जाती है, और नीचे की तह से निकेल प्राप्त करते हैं।

नीचे की तह ठंडी पड़ कर ठोस हो जाती है। इसे पीसते और पानी से खलभलाते हैं। ऐसा करने पर इसका सोडियम सलफाइड (जो भी कुछ हो) घुल कर अलग हो जाता है। (ऊपर की और नीचे की तहें कुछ तो मिल ही जाती हैं, जिससे सोडियम और ताम्र सलफाइड आ जाता है।) अब १५% साधारण नमक मिला कर तपाते हैं। जो भी कुछ ताँबा रहा हो, वह ताम्र क्लोराइड बन जाता है। इसे पानी में घोल कर अलग कर देते हैं। अब सोडा राख के साथ फिर तपाते हैं, और फिर गरम पानी से धोते हैं। ऐसा करने पर निकेल का काला ऑक्साइड मिलता है (द्रव्य में ७८% Ni, ०·१% Cu, ०.०१ % S)।

इस निकेल ऑक्साइड को कोयले के चूरे के साथ मिला कर गैसों से प्रदीप्त खुली भट्ठियों में गरम करते हैं।

$$NiO + C = Ni + CO$$

ऐसा करने पर निकेल धातु मिलती है।

निकेल को अलग करने की मौण्ड-विधि—सन् १८६० में पहली बार अयस्क में से निकेल को पृथक् करने की विधि मौण्ड (Mond) ने निकाली। यह विधि इस बात पर निर्भर है कि यदि ८०° के नीचे तापक्रम पर ताजी निकेल धातु पर कार्बन एकौक्साइड गैस दाब के भीतर प्रवाहित की जाय, तो एक वाष्पशील यौगिक निकेल कार्बोनिल, $Ni(CO)_4$, बनता है। लोहा, ताँबा, या कोबल्ट इस प्रकार का कोई 'वाष्पशील' यौगिक नहीं बनाते। साथ ही साथ यह भी उल्लेखनीय है कि यदि निकेल कार्बोनिल को १८०° तक गरम किया जाय तो यह विभक्त होकर निकेल धातु और कार्बन एकौक्साइड देगा। इस गैस का फिर उपयोग कर सकते हैं—

$$Ni(CO)_4 \rightleftharpoons Ni + 4CO$$

यह कहा जा चुका है कि बेसीमर परिवर्त्तक से जो तप्त द्रव्य प्राप्त होता है, उसमें ८० प्रतिशत के लगभग ताँबा और निकेल होते हैं, प्रत्येक ४०-४० प्रतिशत। १ प्रतिशत के लगभग इसमें लोहा भी हो सकता है। इस द्रव्य को ८०° पर १५ प्रतिशत सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ खलभलाते हैं। अधिकांश ताँबा तो विलेय ताम्र सलफेट बनकर निकल जाता है।

अब अयस्क द्रव्य को सुखाते हैं, और ३००°-३३०° तक गरम करके ढलवाँ लोहे के बने स्तम्भों में जिन्हें "अपचायक" (reducer) कहते हैं, "जल-गैस" (watergas) के प्रवाह में लाते हैं। "जल-गैस" में ३६ प्रतिशत कार्बन एकौक्साइड, ६० प्रतिशत हाइड्रोजन और ४ प्रतिशत कार्बन द्विऑक्साइड होता है। इस अवस्था में लोह ऑक्साइड का तो अपचयन नहीं होता, पर निकेल ऑक्साइड अपचित होकर निकेल बन जाती है—

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O$$

"अपचायक" स्तम्भों से निकाल कर निकेल को "ऊष्मक" (volatiliser) स्थल में ले जाते हैं। यहाँ निकेल का संपर्क कार्बन एकौक्साइड से ५०°-८०° तापक्रम पर होता है। फलतः निकेल कार्बोनिल बनता है—

$$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4 \uparrow$$

इस प्रतिक्रिया में ताप पैदा होता है। ऐसा प्रबन्ध रक्खा जाता है कि यह ताप शीघ्र विकीर्ण हो जाय जिससे तापक्रम ६०° से ऊपर न उठे।

इस कार्बोनिल की वाष्पों को अब "विभाजकों" (decomposers) में ले जाया जाता है, जिनका तापक्रम १८०° होता है। यह कार्बोनिल विभक्त होकर शुद्ध निकेल (९९·८%) देता है।

$$Ni(CO)_4 \rightarrow 4CO \uparrow + Ni$$

"विभाजक" ढलवाँ लोहे के बेलनाकार बने होते हैं। इनमें एक पर एक ६ बक्से होते हैं। इन्हें उत्पादक गैस के प्रवाह द्वारा गरम रक्खा जाता है।

निकेल का विद्युत् शोधन—२५° पर निकेल अमोनियम सलफेट, $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, के संतृप्त विलयन के विद्युत् विच्छेदन से शुद्ध निकेल धातु मिलती है। जिस अशुद्ध धातु के टुकड़े का शोधन करना हो उसे ऐनोड (धनद्वार) बनाते हैं, और शुद्ध निकेल का कैथोड लेते हैं। निकेल प्लेटिंग विधि भी इसी प्रकार की है।

निकेल का धातु कर्म

अयस्क (५% Cu, २% Ni, कुछ Fe)
| हाथ से चुन कर चुम्बकीय सान्द्रीकरण
उत्प्लावन विधि से सान्द्रता
|
SO_2 ← जारण
|
मैल, कचरा अलग ← जारित अयस्क, द्रावक भट्टी में
|
जारित द्रव्य २५% Ni-Cu
|
गल्य, फेरस सिलिकेट ← भास्म बेसीमर परिवर्त्तक ← द्रावक-बालू
|
बेसीमर द्रव्य
४०% Cu, ४०% Ni, १% Fe

ऑरफोर्ड विधि
|
$NaHSO_4$ और कोक के साथ निस्तप्त
|
ऊपरी तह: CuS + Na_2S
नीचे की तह: NiS [Na_2S]
|
चूर्णक
|
Na_2S अलग ← गरम पानी
|
नमक के साथ निस्तप्त
|
$CuCl_2$ अलग → गरम पानी
|
सोडा राख के साथ निस्तप्त
|
निकेल ऑक्साइड
|
कोक के साथ अपचायक भट्टी में
|
निकेल

मौण्ड-विधि
|
$CuSO_4$ अलग ← निष्कर्षक ← १५% सलफ्यूरिक ऐसिड
|
अपचायक स्तंभ ← "जल-गैस" (H_2)
NiO → Ni
|
ऊष्मक ← CO
Ni → $Ni(CO)_4$ ↑
↓ | CO
विभाजक
$Ni(CO)_4$ → Ni
|
निकेल ९९·८%
|
विद्युत् शोधन
|
अति शुद्ध निकेल

निकेल के गुण—निकेल धूसर श्वेत मृदु धातु है। यह तन्य और घनवर्धनीय है। इसका द्रवणांक बहुत ऊँचा, १४५२°, है, और घनत्व ८·८। ३४०° के नीचे यह स्पष्टतः चुम्बकीय है। १ आयतन निकेल १७ आयतन हाइड्रोजन गैस का शोषण करती है।

निकेल हवा में धीरे धीरे उपचित होकर निकेल ऑक्साइड, NiO, देती है, पर यह ऑक्सीजन में शीघ्र जलती है। नाइट्रिक ऐसिड के योग से यह निष्क्रिय हो जाती है। रक्तताप पर यह पानी की भाप को विभक्त करती है—

$$Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + H_2$$

२१००° पर निकेल कार्बन को घोल कर निकेल कार्बाइड, Ni_3C, बनाती है, पर ठंडे पड़ने पर यह कार्बाइड विभक्त हो जाता है।

निकेल धातु क्लोरीन के योग से निकेल क्लोराइड देती है। अम्लों का इस पर सरलता से असर नहीं होता। नाइट्रिक ऐसिड एवं अम्लराज से शीघ्र प्रतिक्रिया करती है। गलित कॉस्टिक पोटाश के साथ भी इस पर असर नहीं होता। इन गुणों के कारण निकेल की मूषायें और चीज़ों के गलाने के पात्र बनाये जाते हैं।

निकेल के अति महीन चूर्ण में उत्प्रेरक गुण होते हैं, पर इस काम के लिये अति महीन निकेल को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम कर लेना चाहिये जिससे कणों के पृष्ठ पर ऑक्साइड की सूक्ष्म तह न हो। उत्प्रेरक के काम का चूर्ण बहुधा निकेल ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में गरम करके बनाया जाता है।

निकेल की उपस्थिति में नाइट्रिक ऑक्साइड और हाइड्रोजन के योग से अमोनिया बनती है—

$$2NO + 5H_2 = 2H_2O + 2NH_3$$

असंतृप्त हाइड्रो कार्बन हाइड्रोजन के योग से संतृप्त हो जाते हैं—

$$\begin{array}{c} -C- \\ \| \\ -C- \end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{c} -CH- \\ | \\ -CH- \end{array}$$

इस विधि से बिनौले आदि के तेलों का "हाइड्रोजनीकरण" किया जाता है, वे दालदा, कोकोजम, मारगरीन, आदि घी के समान पदार्थों में परिणत हो जाते हैं। इन प्रतिक्रियाओं के कारण निकेल का व्यवसाय में बहुत उपयोग है।

बिजली से धातुओं पर निकेल चढ़ाना—क्योंकि निकेल श्वेत, दृढ़ और चमकदार होती है, और हवा-पानी का इस पर असर बहुत ही कम होता है, साधारण धातुओं पर निकेल चढ़ाने की प्रथा है।

इस काम के लिये सेल में विलयन निकेल अमोनियम सलफेट का लेते हैं। इस विलयन में १०० ग्राम निकेल सलफेट, $NiSO_4 . 7H_2O$, ३७५ ग्राम निकेल अमोनियम सलफेट और ५ लीटर पानी लेते हैं। धनद्वार (ऐनोड) शुद्ध ढलवाँ निकेल के दण्ड के होते हैं। जिस पात्र पर निकेल चढ़ानी हो उसे अच्छी तरह साफ करते हैं, और विलयन में इसे कैथोड के रूप में लटकाते है। तापक्रम ५०° के लगभग होता है। कैथोड के प्रति वर्ग डेसीमीटर क्षेत्र के हिसाब से २.५ ऐम्पीयर धारा का उपयोग होता है।

$$Ni \leftarrow Ni^{++} \leftarrow NiSO_4 \rightarrow SO_4^{--} \rightarrow SO_4 \xrightarrow{Ni} NiSO_4$$

कैथोड पर ऐनोड पर

निकेल की मिश्र धातुयें—निकेल का उपयोग अनेक सिक्कों में और अन्य मिश्र धातुओं में होता है। इसकी निम्न मिश्र धातुयें प्रसिद्ध हैं—

(१) निकेल-क्रोमियम मिश्रधातु।

(२) निकेल-इस्पात (२–५% निकेल)—बन्दूक आदि बनाने के काम में।

(३) ताँबे और निकेल की मिश्र धातुयें—मोनेल धातु, निकेल-काँसा, क्यूप्रो-निकेल।

(४) ताँबे, निकेल, जस्ते और चाँदी की मिश्र धातुयें—इनके सिक्के बनते हैं—दुअन्नी, चवन्नी।

(५) जर्मन सिलवर—५०% ताँबा, १०–३०% निकेल, २०–३५% जस्ता। इसके थाली आदि बर्तन बनते हैं।

बृटिश सिक्कों में ५% निकेल, ५०% चाँदी, ४०% ताँबा और ५% जस्ता होता है। मोनेल धातु (Monel) में ६०% निकेल, ३३% ताँबा और ७% लोहा होता है। इसका उपयोग जहाजों के प्रोपेलर, टरबाइनों के पंख, पम्प, बॉयलर आदि बनाने में होता है। रासायनिक द्रव्यों का इस पर असर नहीं होता।

निक्रोम (Ni-chrome) तार में ६० भाग निकेल, १५ भाग लोहा, १५ भाग क्रोमियम होता है। यह बिजली की भट्टियाँ बनाने के काम आता है। यह अति ऊँचा तापक्रम सह सकता है।

कान्सटनटन (constantan) इसमें ४०% निकेल और शेष ताँबा होता है।

रेओस्टन (rheostan)—इसमें ५२% ताँबा, १८% जस्ता, २५% निकेल और ५% लोहा होता है।

कान्सटनटन और रेओस्टन के तारों का उपयोग बिजली की अवरोध-तार-कुंडलियाँ (coils) बनाने में होता है।

निकेल ऑक्साइड—निकेल के पाँच ऑक्साइड पाये जाते हैं—

निकेलस ऑक्साइड...$Ni\,O$
निकेलो-निकेलिक ऑक्साइड...$Ni_3\,O_4$
निकेल द्विऑक्साइड...$Ni\,O_2$
निकेल सेस्क्विऑक्साइड...$Ni_2\,O_3$
निकेल सुपरौक्साइड..$Ni\,O_4$

निकेलस ऑक्साइड, $Ni\,O$—यह निकेल को भाप में रक्तताप तक गरम करने पर बनता है। निकेलस लवण में कास्टिक सोडा छोड़ने पर जो **निकेलस हाइड्रौक्साइड, $Ni(OH)_2$**, हरे रंग का अवक्षिप्त होता है, उसे गरम करने पर भी निकेलस ऑक्साइड बनता है।

शुद्ध निकेलस ऑक्साइड हरा होता है, और गरम किये जाने पर परिवर्त्तित नहीं होता। यदि २००° तापक्रम पर इस पर हाइड्रोजन या कार्बन एकौक्साइड प्रवाहित किया जाय तो यह निकेल धातु देता है—

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O$$

यह भास्म ऑक्साइड है। अम्लों के योग के निकेलस क्लोराइड देता है।

निकेलस हाइड्रौक्साइड अमोनिया में घुल कर लवेंडर-नील रंग का विलयन देता है। इसमें $Ni(NH_3)_6^{++}$ आयन होती है। यह भी भास्म प्रकृति की है और ऐसिडों के योग से लवण देती है—

$$Ni(NH_3)_6^{++} \begin{cases} \nearrow Ni(NH_3)_6(OH)_2 \\ \searrow Ni(NH_3)_6Cl_2 \end{cases}$$

कुछ विलयनों में $Ni(NH_3)_4^{++}$ आयन भी होती है जिसके लवण $Ni(NH_3)_4.SO_4.H_2O$ प्रकार के होते हैं।

निकेलो-निकेलिक ऑक्साइड, $Ni_3\,O_4$— यह भी ज्ञात है।

निकेल द्विऑक्साइड, NiO_2— निकेल लवण के क्षारीय विलयन में सोडियम हाइपोक्लोराइट डालने पर एक काला हाइड्रेट, NiO_2. य H_2O, प्राप्त होता है—

$$NiCl_2 + NaOCl + 2NaOH = NiO_2 . H_2O + 3NaCl$$

यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से निकेलस क्लोराइड और क्लोरीन देता है—

$$NiO_2 + 4HCl = NiCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

सलफ्यूरिक ऐसिड के योग से यह निकेलस सलफेट और ऑक्सीजन देता है—

$$2NiO_2 + 2H_2SO_4 = 2NiSO_4 + 2H_2O + O_2$$

निकेल क्लोराइड और हाइड्रोजन परौक्साइड के मिश्रण को यदि –५०° तक ठंढा कर लें, और फिर इसमें कॉस्टिक पोटाश का ठंढा किया हुआ ऐलकोहलीय विलयन छोड़ें, तो भी हरे रंग का हाइड्रेटित परौक्साइड मिलता है, जो NiO_2. य. H_2O या $NiO . H_2O_2$ है। ऐसिडों के योग से यह हाइड्रोजन परौक्साइड देता है।

काले और हरे द्विऑक्साइडों को निम्न सूत्र से चित्रित करते हैं—

$$O = Ni = O \qquad Ni\begin{matrix} / O \\ \quad | \\ \backslash O \end{matrix}$$

काला नीला

निकेल सुपरौक्साइड, NiO_4— यह निकेल लवण के क्षारीय विलयन के विद्युत् विच्छेदन से मिलता है।

निकेल सेस्कि ऑक्साइड, Ni_2O_3 — निकेल नाइट्रेट को धीरे धीरे गरम करने पर यह बनता है। अधिक तपाने पर निकेलस ऑक्साइड बनेगा।

निकेल कार्बोनेट, $NiCO_3 . 6H_2O$—यदि सोडियम बाइकार्बोनेट के विलयन को कार्बन द्विऑक्साइड से संतृप्त रक्खा जाय और फिर इसमें निकेल सलफेट का विलयन छोड़ें, तो निकेल कार्बोनेट के हरे मणिभ प्राप्त होंगे।

यदि निकेल लवण के विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ें तो **भास्म निकेल कार्बोनेट, $NiCO_3$**. न $Ni(OH)_2$ का अवक्षेप आता है।

निकेल कार्बोनेट, या भास्म कार्बोनेट को गरम करने पर निकेल ऑक्साइड रह जाता है।

निकेल नाइट्रेट, $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$ — निकेल धातु नाइट्रिक ऐसिड में शीघ्र घुल जाती है। विलयन के मणिभीकरण पर निकेल नाइट्रेट के मणिभ प्राप्त होते हैं। १०० ग्राम पानी में २०° पर ५० ग्राम के लगभग निकेल नाइट्रेट घुलता है।

निकेल नाइट्रेट के मणिभों को गरम करने पर पहले तो मणिभीकरण का कुछ पानी निकलता है। पर सब पानी निकलने के पूर्व ही इसका विभाजन आरम्भ हो जाता है, और अन्त में निकेल ऑक्साइड रह जाता है—

$$2Ni(NO_3)_2 = 2NiO + 4NO_2 + O_2$$

अतः सीधे गरम करके निर्जल निकेल नाइट्रेट नहीं बना सकते। पर यदि हाइड्रेटित लवण पर नाइट्रोजन पंचौक्साइड का योग किया जाय तो निर्जल लवण मिलेगा—

$$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O + 6N_2O_5 = Ni(NO_3)_2 + 12HNO_3$$

निकेल क्लोराइड, $NiCl_2 . 6H_2O$—निकेल के महीन चूर्ण पर क्लोरीन की प्रतिक्रिया करने पर निर्जल निकेल क्लोराइड मिलता है।

निकेल धातु को अम्लराज के साथ गरम करने पर जो विलयन मिलता है, उसके मणिभीकरण पर निकेल क्लोराइड षट्‌हाइड्रेट के मणिभ मिलते हैं। इन मणिभों को गरम करके भी निर्जल क्लोराइड प्राप्त कर सकते हैं। निकेल क्लोराइड पानी में अच्छी तरह विलेय है—१०० ग्राम पानी में २०° पर ३६·१ ग्राम निर्जल लवण घुलता है।

हवा में जोरों से गरम करने पर निकेल क्लोराइड विभक्त होकर ऑक्साइड और क्लोरीन देता है—

$$2NiCl_2 + O_2 = 2NiO + 2Cl_2$$

निर्जल क्लोराइड अमोनिया के योग से एक अस्थायी यौगिक, $NiCl_2 . 6NH_3$, देता है।

निकेल क्लोराइड अमोनियम क्लोराइड के साथ द्विगुण लवण, $NiCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$, बनाता है।

निकेल सलफेट, $NiSO_4 . 7H_2O$— निकेल नाइट्रेट लवण को सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर निकेल सलफेट प्राप्त होता है। इसके विलयन के मणिभीकरण से बहुधा सप्तहाइड्रेट मणिभ,

$NiSO_4 . 7H_2O$, प्राप्त होते हैं जो हरे हैं। ये एप्सम लवण के समाकृतिक हैं। पर इसका षट् हाइड्रेट, $NiSO_4 . 6H_2O$ भी प्राप्त है, जो नीला है। निर्जल सलफेट पीला होता है।

निकेल सलफेट को तपाने पर निकेल ऑक्साइड एवं गन्धक त्रिऑक्साइड प्राप्त होता है।

निकेल सलफेट अमोनिया गैस के योग से $Ni (NH_3)_6 SO_4$ यौगिक देता है।

यदि निर्जल निकेल सलफेट को सान्द्र अमोनिया विलयन में घोला जाय तो एक अस्थायी नीला यौगिक बनता है जो क्यूप्रामोनियम सलफेट के समान निकेलामोनियम सलफेट, $Ni (NH_3)_4 SO_4 . 2H_2O$, है।

निकेल सलफेट अमोनियम सलफेट के साथ एक स्थायी द्विगुण लवण भी बनाता है जिसे निकेल अमोनियम सलफेट, $NiSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, कहते हैं। यह पहले कहे गये निकेलामोनियम सलफेट नामक संकीर्ण यौगिक से भिन्न है।

निकेल सलफाइड, NiS—कोबल्ट सलफाइड के समान अमोनियम सलफाइड के योग से (अथवा अमोनीकृत विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करके) काला निकेल सलफाइड अवक्षिप्त होता है।

यह तीन प्रकार का होता है—

(१) ऐलफा-निकेल सलफाइड, जो अम्लों में शीघ्र घुलता है।

(२) बीटा-निकेल सलफाइड, जो विशेष सान्द्रता के ऐसिड ($2N$ HCl) में घुलता है।

(३) गामा निकेल सलफाइड, जो अम्लों में विलेय नहीं है।

ताजा निकेल सलफाइड बहुत कुछ ऐलफा-जाति का है, पर यह शीघ्र गामा-जाति में परिणत हो जाता है।

इस आधार पर हम समझ सकते हैं कि यद्यपि निकेल सलफाइड आम्ल विलयनों में हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह से अवक्षिप्त नहीं होता, तथापि एक बार क्षारीय विलयन में अवक्षिप्त होने पर यह फिर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में नहीं घुलता। अवक्षेप को उबाल लिया जाय, तो यह अम्ल में शीघ्र अविलेय हो जाता है।

निकेल के कई सल्फाइड, Ni_2S_3, Ni_3S_4, NiS_2, NiS_6, भी पाये जाते हैं।

निकेल कार्बोनिल—लोहे और कोबल्ट के समान निकेल धातु कार्बन एकौक्साइड के साथ कार्बोनिल यौगिक देती है। निकेल ऑक्साइड को हाइड्रोजन के प्रवाह में ४००° तक गरम करने पर निकेल धातु मिलती है। यह ३०°–५०° पर कार्बनिक एकौक्साइड के योग से निकेल चतुःकार्बोनिल, $Ni(CO)_4$, देती है। यह नीरंग विषैला द्रव है जिसका क्वथनांक ४३° है। गरम करने पर यह विभक्त होकर निकेल धातु देता है।

निकेल धातु के बनाने की प्रक्रिया में मौंड-विधि का उल्लेख किया जा चुका है।

$Ni(CO)_4$ अणु में Ni^{++} के बाह्यतम कक्ष में कोई ऋणाणु नहीं हैं। कार्बन के बाह्यतम कक्ष में ४, और ऑक्सीजन के बाह्यतम कक्ष में ६ ऋणाणु हैं। अतः $Ni(CO)_4$ में ऋणाणुओं की संख्या = ० + (४ + ६) ४ = ४०। कुल ९ परमाणु हैं। अतः प्रत्येक के पूरे अष्टक के लिये सब ऋणाणुओं का योग = ९ × ८ = ७२। अतः संयोज्य बन्धनों की संख्या = ½(७२ − ४०) = १६।

इस प्रकार निकेल कार्बोनील का संगठन निम्न हुआ—

इसे इस प्रकार भी समझ सकते हैं—

कार्बन एकौक्साइड :C:::O: किसी भी धातु के एक परमाणु को २ ऋणाणु दे सकता है। निकेल परमाणु में २८ ऋणाणु है। क्रिप्टन में ३६ ऋणाणु हैं। इस स्थायी संगठन तक पहुँचने के लिये निकेल को ३६ − २८ = ८ ऋणाणु और चाहिये। यह ८ ऋणाणु स्पष्टतः कार्बन एकौक्साइड के चार अणुओं से प्राप्त हो सकते हैं, जैसा कि उपर्युक्त संगठन में चित्रित है।

लोहे की परमाणु संख्या २६ है। अतः क्रिप्टन तक पहुँचने के लिये इसे १० ऋणाणु (३६—२६) चाहिये। अतः इसके एक परमाणु से पांच कार्बन एकौक्साइड संयुक्त होंगे—$Fe(CO)_5$।

क्रोमियम की परमाणु संख्या २४ है, अतः क्रिप्टन तक पहुँचने के लिये इसे ३६ – २४ = १२ ऋणाणु चाहिये। अतः क्रोमियम कार्बोनिल $Cr(CO)_6$ हुआ।

अब कोबल्ट कार्बोनील, $Co_2(CO)_8$ को लें। कोबल्ट की परमाणु संख्या २७ है। दो कोबल्टों में इस प्रकार ५४ ऋणाणु हुये। दो क्रिप्टन परमाणुओं के लिये ७२ ऋणाणु चाहिये, अर्थात् क्रिप्टन रचना तक दोनों को पहुंचने के लिए ७२ – ५४ = १८ चाहिये, पर यदि दोनों क्रिप्टन परमाणु साथ साथ जुड़े हों तो १६। इसका अर्थ है, कि ८ कार्बन एकौक्साइड इसके कार्बोनिल में होंगे—

```
        CO           CO
CO \    |            |
    Co—C—O—Co—CO
CO /    |            |
        CO           CO
```

कोबल्ट और निकेल को अलग अलग करना—प्रयोग रसायन में कोबल्ट और निकेल में (१) पोटैसियम नाइट्राइट से, (२) पौटैसियम सायनाइड से, (३) सोडियम बाइकार्बोनेट और ब्रोमीन जल (पालित-परीक्षण) से, (४) बोरेक्स मणि बना कर और (५) द्विमेथिल ग्लाइ-ऑक्ज़ाइम से भेद कर सकते हैं—

द्विमेथिल ग्लाइऑक्ज़ाइम—निकेल लवणों के शिथिल या क्षारीय विलयनों में द्विमेथिल ग्लाइऑक्ज़ाइम डालने पर लाल सिंदूरी रंग का अवक्षेप आता है। निम्न यौगिक बनता है—

```
        CH3–C=NOH     CH3–C—N–OH    HO–N=C–CH3
             |             |      \   /      |
NiCl2 +      |      →      |       Ni        |
             |             |      /   \      |
        CH3–C=NOH     CH3–C–N→O    O←N=C–CH3
                                          + 2HCl
```

पालित परीक्षण—कोबल्ट और निकेल सलफाइडों को सान्द्र हाइड्रो-

क्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट (२ – ४ रवे) के मिश्रण में गरम करके घोलो। अब विलयन को छान कर प्याली में उड़ा कर सुखा लो। सूखे क्लोराइडों को पानी में घोल कर सोडियम बाइकार्बोनेट आधिक्य में डालो। सोडियम कोबल्टोकार्बोनेट का गुलाबी अवक्षेप आवेगा जो ब्रोमीन जल मिलाने पर सेब के समान हरा रंग देगा।

विलयन को गरम करो। अगर केवल कोबल्ट है, तो हरे रंग में परिवर्तन न होगा। पर यदि विलयन काला पड़ जाय (काला दर्पण आवे) तो समझना चाहिये कि निकेल भी उपस्थित है। निकेल लवण सोडियम बाइकार्बोनेट के साथ निकेल भास्म कार्बोनेट देता है जो ब्रोमीन के साथ गरम करने पर काला निकेल ऑक्साइड देता है।

पोटैसियम सायनाइड के साथ प्रयोग—निकेल और कोबल्ट के मिश्रित सलफाइडों को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट के साथ गरम करके घोलो। विलयन को सुखा लो। अब पानी में घोल कर इसमें पोटैसियम सायनाइड का विलयन डालो। सायनाइड के आधिक्य में यह पोटैसियम कोबल्टोसायनाइड, $K_4Co(CN)_6$, देगा जो विलयन में रहेगा। यह और गरम करने पर पोटैसियम कोबल्टिसायनाइड, $K_3Co(CN)_6$, हो जायगा।

इसी परिस्थिति में निकेल केवल लाल द्विगुण लवण, $Ni(CN)_2 \cdot 2KCN$ या $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ देता है। यह ऐसिडों के योग से साधारण लवण बन जाता है। और कास्टिक सोडा के साथ गरम होने पर निकेल ऑक्साइड का काला अवक्षेप देता है।

पोटैसियम नाइट्राइट से प्रयोग—पोटैसियम नाइट्राइट ऐसीटिक ऐसिड माध्यम में कोबल्ट लवण के साथ पीला अवक्षेप पोटैसियम कोबल्टि-नाइट्राइट, $K_3Co(NO_2)_6$, का देता है।

निकेल के लवण इस परिस्थिति में केवल विलेय द्विगुण लवण, $Ni(NO_2)_2 \cdot 4KNO_2$ देते हैं।

बोरेक्स फुल्लिका से प्रयोग—कोबल्ट लवण बोरेक्स फुल्लिका के साथ गलाने पर नीले रंग की फुल्लिका देते हैं, पर निकेल के लवण अपचायक ज्वाला में धूसर रंग की फुल्लिका और उपचायक ज्वाला में गरम होने पर बैंजनी रंग की, पर ठंढे पड़ने पर भूरे रंग की फुल्लिका देते हैं।

प्रश्न

१. कोवल्ट के कौन से अयस्क प्राप्त हैं और इनसे कोवल्ट धातु कैसे तैयार करते हैं ?

२. कोवल्ट लवणों की पहिचान कैसे की जाती है ? इस संबंध में सायनाइड परीक्षण, पालित परीक्षण और बोरेक्स फुल्लिका परीक्षण दो।

३. सोडियम कोवल्टि-नाइट्राइट क्या है ? इसका प्रयोग क्या है ?

४. कोवल्ट सलफाइड और निकेल सलफाइड में क्या अन्तर है ? दोनों के मिश्रणों की पहिचान कैसे करोगे ?

५. निकेल कार्वोनिल क्या है ? मौण्ड विधि में इसका क्या उपयोग है ?

६. निकेल और ताम्र लवणों की तुलना करो।

७. निकेल के अयस्क से निकेल धातु कैसे तैयार करोगे ? इससे बनी प्रमुख मिश्रधातुयें कौन कौन सी हैं ?

८. कोवल्टैमिन पर सूक्ष्म लेख लिखो।

अध्याय २६

अष्टम समूह के तत्त्व—(३) प्लैटिनम वर्ग

[Platinum Group]

भारत के प्राचीन इतिहास में तो प्लैटिनम का उल्लेख नहीं आता, पर अन्य देशों में इसका इतिहास बहुत पुराना है। बर्थेलो (Berthelot) ने एक ऐसी मिश्रधातु का उल्लेख किया है जो प्लैटिनम, स्वर्ण और इरीडियम की बनी हुई थी और जो ईसा से ७ शताब्दी पूर्व थीबीज़ (Thebes) के चित्राक्षरों में प्रयुक्त हुई थी। सन् १६०० के निकट जूलियस स्केलिञ्जर (J. Scalinger) ने एक अगलय श्वेत धातु का उल्लेख किया। सन् १७४१ में चार्ल्स वुड (Wood) नामक खनिजवेत्ता इंगलैंड में पहली बार इस विचित्र धातु को ले गया, वहाँ इसके विवरण को पढ़ कर इंगलैंडवासियों का ध्यान इस ओर आकर्षित हुआ। साधारणतः इस नये युग में प्लैटिनम के आविष्कार का श्रेय कोई तो उल्लोआ (Ulloa) को देते हैं, जो स्पेन का माही था और जिसने दक्षिणी अमरीका में सन् १७३५ में एक ऐसी धातु पायी थी जो गलायी न जा सकी। ब्राउनरिंग (Brownrig) ने भी १७५० में इस धातु की अच्छी व्याख्या की थी। उल्लोआ, वुड, या ब्राउनरिंग किसी को भी इस प्रकार इसका "आविष्कारक" कहा जा सकता है।

ऐसा प्रतीत है कि प्लैटिनम सबसे पहले सन् १७५८ में गलाया जा सका, और १७७२ में पीट कर इसका पत्र खींच कर इसका तार बनाया जा सका। फिलाडेलफिया के राबर्ट हेयर (Hare) ने १८१० के लगभग "नल-धौंकनी" (blowpipe) का आविष्कार किया, और ऑक्सि-हाइड्रोजन ज्वाला का उपयोग किया। इसकी सहायता से प्लैटिनम का गलाना सरल हो गया। सन् १८५६ में डेब्रे (Debrey) और डेविल (Deville) ने प्लैटिनम गलाने में चूने की मूषा का उपयोग किया।

इन दिनों प्लैटिनम वर्ग का केवल एक तत्त्व ही ज्ञात था, और यह प्लैटिनम दक्षिणी अमरीका से आता था। स्पेन के राज्य ने प्लैटिनम के देश में प्रवेश होने पर प्रतिबन्ध लगा दिया, क्योंकि लोग इसे सोने के सिक्कों में मिला देते थे। प्लैटिनम वर्ग का दूसरा तत्त्व सन् १८०३ में पता लगा। सन् १८१९ में यूराल पर्वतों में प्लैटिनम का पता चला। सन् १८२८ में रूस में प्लैटिनम के सिक्के बनने लगे, पर सन् १८४६ में इन सिक्कों का चलन बन्द कर दिया गया। उन दिनों प्लैटिनम का मूल्य बहुत कम था—इतना कम कि चाँदी के सिक्कों में इनकी मिलावट की जाती थी।

सन् १८०४ में रसायनज्ञों ने प्लैटिनम अयस्क घोलने पर जो काली मिट्टी बचती थी, उसकी परीक्षा आरंभ की। इसी वर्ष टेनेएट (Tennant) ने इसमें से दो तत्त्व प्राप्त किये। एक का नाम उसने "इरीडियम" रक्खा (इन्द्रधनुषी तत्त्व) क्योंकि यह अम्लों में घुल कर कई प्रकार के रंग देता था। दूसरे का नाम उसने "ऑसमियम" रक्खा (ग्रीक भाषा में इसका अर्थ बास या गन्ध है) क्योंकि इसके ऑक्साइड में विचित्र गन्ध थी।

ऑसमियम के आविष्कार के कुछ दिनों बाद ही वुल्लेस्टन (Wollaston) ने अमोनियम क्लोराइड द्वारा प्लैटिनम तत्त्व अवक्षिप्त करने के अनन्तर जो मातृद्रव बचा उसमें से एक नये तत्त्व की घोषणा की। इसका नाम "रोडियम" (गुलाबी) रक्खा, क्योंकि इसके लवणों के विलयन गुलाबी रंग के थे। वुल्लेस्टन ने प्लैटिनम तत्त्व के शोधन के समय सन् १८०३ में एक और तत्त्व पाया जिसका नाम उसने "पैलेडियम" रक्खा, इसे नये प्रकार की चाँदी समझा गया था। कोई इसे प्लैटिनम और पारे से युक्त संरस समझते थे। सन् १८०२ में एक उपग्रह "पैलेस" का पता चला था। पैलेडियम तत्त्व का नाम इसी उपग्रह के नाम पर रक्खा गया।

सन् १८२८ में ओसान (Osann) ने प्लैटिनम अयस्क में से एक और तत्त्व पाया। इसका नाम उसने रूस के ही दूसरे नाम रुथेनिया पर "रुथेनियम" रक्खा। संभवतः ओसान का घोषित यह तत्त्व तत्त्व न था संभवतः कुछ तत्त्वों का मिश्रण रहा हो। पर सन् १८४५ में क्लौस (Claus) ने वैसे ही अयस्कों में से निश्चयपूर्वक एक तत्त्व प्राप्त किया। इसका नाम उसने रुथेनियम ही दिया।

प्लैटिनम अयस्क—स्वर्ण के समान प्लैटिनम भी निष्क्रिय तत्त्व है, और यह मुक्तावस्था में प्रकृति में पाया जाता है। जिन अयस्कों में यह मुक्तावस्था में मिलता है, उनमें थोड़ा सा सोना, चाँदी, ताँबा, लोहा और निकेल भी मिले रहते हैं। प्लैटिनम वर्ग के तत्त्व दक्षिणी अमरीका, यूराल पर्वत, न्यू साउथवेल्स और उत्तरी केलिफ़ोर्निया की तटस्थ बालू में पाये जाते हैं। प्रकृति में इरिडोस्मिन (ऑसमियम + इरीडियम) मिश्रधातु और कहीं कहीं प्लैटिनम-इरीडियम मिश्रधातु भी पायी जाती हैं। कुछ निकेल के अयस्कों में (पेंटलैंडाइट) और ताम्र अयस्कों (टेट्राहेड्राइट) में भी यह तत्त्व पाये जाते हैं।

कुछ अयस्कों में प्लैटिनम यौगिक भी कुछ मिलते हैं जैसे स्पेरिलाइट (Sperrylite), जो $PtAs_2$ है, लौराइट, RuS_2 है; कूपराइट $Pt(AsS)_2$ है।

अयस्कों में से प्लैटिनम तत्त्वों की प्राप्ति—प्लैटिनम तत्त्व काफी भारी होते हैं। (घनत्व १४–१९)। ये अचुम्बकीय हैं, अतः पहले तो कई बार पानी के साथ खलभलाने पर यह नीचे बैठ जाते हैं। चुम्बकीय क्षेत्र के प्रभाव से लोहा और निकेल दूर कर दिये जाते हैं। यदि इनमें स्वर्ण मिला

हो, तो पारे के साथ संरस बना कर इसे अलग कर देते हैं। सलफाइड अयस्कों के सान्द्रीकरण में उत्प्लावन विधि का भी उपयोग करते हैं।

इतना करने के अनन्तर प्लैटिनम वर्ग के तत्त्वों को आपस में अलग करना है। इसकी दो विधियाँ हैं—विलयन विधि और शुष्क विधि।

विलयन विधि—अयस्क को अम्लराज में घोलते हैं। अविलेय भाग में ऑसमियम-इरीडियम, बालू और ग्रेफाइट रहते हैं। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के आधिक्य की उपस्थिति में विलयन को सुखाते हैं। अब शेषांश को १५०° तक गरम करके नाइट्रिक ऐसिड निकाल देते हैं। ऐसा करने पर पैलेडियम पैलेडस अवस्था में परिवर्त्तित हो जाता है। अब शेषांश को पानी से खलभलाते हैं। विलयन में अमोनियम क्लोराइड का संतृप्त विलयन छोड़ने पर अमोनियम प्लैटिनि-क्लोराइड अवक्षिप्त हो जाता है। इसे छान, धो और तपा कर स्पंजी प्लैटिनम प्राप्त करते हैं।

शुष्क विधि—(डेविल-डेब्रे विधि) Deville's method—कच्ची धातु को क्षेपक भट्ठी में गेलीना (PbS) और लिथार्ज (PbO) के साथ तपाते हैं। ऐसा करने पर सीसा धातु द्रवावस्था में मिलती है जिसमें प्लैटिनम धातु घुल कर मिश्र-धातुयें बनाती हैं। इरीडोस्मिन (इरीडियम-ऑसमियम) घुलती नहीं, तलैटी में बैठ जाती है। इसे अलग कर लेते हैं। प्लैटिनम-सीसा मिश्रधातु को खर्पर-विधि से प्रतिकृत करके प्लैटिनम अलग कर लेते हैं। इस प्रकार प्राप्त प्लैटिनम को फिर अम्लराज में घोलते हैं। फिर अमोनियम क्लोराइड से अवक्षिप्त करते हैं और अन्त में अवक्षेप को तपा कर विलयन विधि के समान स्पंजी प्लैटिनम प्राप्त कर लेते हैं।

प्लैटिनम वर्ग के तत्त्वों की पहिचान—यहाँ यह तो संभव नहीं है कि प्लैटिनम वर्ग के सभी तत्त्वों के पृथक्करण की विस्तृत विधि दी जा सके। नीचे की सारणी में कुछ तत्त्वों की पहिचान करने की विधि देते हैं—हम इन तत्त्वों के क्लोराइड मिश्रण से आरंभ करेंगे।

क्लोराइडों के विलयन को आम्ल करते हैं, फिर गरम करके H_2S से संतृप्त करते हैं। जो अवक्षेप आवे, उसे छान कर, धो कर पीले अमोनियम सलफाइड से प्रभावित करते हैं।

छानने पर—

- **अवशेषांश**—इसमें Ru, Rh, Pd और Os के सलफाइड हैं। इन्हें $KOH + KClO_3$ के साथ गलाते हैं। पानी से निष्कर्ष करने पर—
  - **अवशेषांश**—हाइड्रोजन के प्रवाह में तपाते हैं, HNO_3 से निष्कर्ष करते हैं। अविलेय भाग में Rh या Pd होते हैं। अम्लराज छोड़ने पर—
    - **अवशेषांश**—Rh (रोडियम)
    - **विलयन**-उड़ा कर सुखाते हैं। पानी में घोलने पर Na_2CO_3 से शिथिल करते और $Hg(CN)_2$ का विलयन डालते हैं। श्वेत अवक्षेप $Pd(CN)_2$ का आता है। (पैलेडियम)
  - **निस्यन्द**—Ru और Os इसे नाइट्रिक ऐसिड से शिथिल करके छानते हैं।
    - **अवक्षेप** काला। यह Ru का ऑक्साइड है। (रुथेनियम)
    - **निस्यन्द** नाइट्रिक ऐसिड के साथ स्रवित करने पर वाष्पशील OsO_4 प्राप्त होता है। (ऑसमियम)
- **निस्यन्द**—इसमें As, Sb, Sn, Pt, Ir, Au होते हैं। हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से आम्ल करके अवक्षिप्त सलफाइडों को Na_2CO_3 और $NaNO_3$ के साथ गलाते हैं। पानी से निष्कर्ष करके As अलग कर देते हैं (आर्सेनेट घुलता है)। Zn और HCl से अपचित करके, HCl के साथ उबालते हैं। Sn निकल जाता है। धोकर नाइट्रिक और टारटेरिक ऐसिड के साथ Sb अलग करते हैं। शेषांश को तपाते हैं जिससे Ir अविलेय हो जाता है। हलके अम्लराज का योग करते हैं।
  - **अवशेषांश** Ir (इरीडियम)
  - **निस्यन्द**—अधिक अमोनियम क्लोराइड डाल कर वाष्प-ऊष्मक पर सुखाते हैं। एलकोहल मिला कर छानते हैं।
    - **अवशेषांश** Pt (प्लैटिनम)
    - **निस्यन्द**—$FeSO_4$ छोड़ने पर अवक्षेप-Au (स्वर्ण)

प्लैटिनम वर्ग की धातुओं के गुण—नीचे की सारणी में कुछ भौतिक गुण दिये जाते हैं।

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु-भार	द्रवणांक	क्वथनांक	घनत्व	आपेक्षिक ताप
४४	रुथेनियम	Ru	१०१·७	२४५०°	२५२०°	१२·१०	०·०६११
४५	रोडियम	Rh	१०२·९१	१९६६°	२५००°	१२·४०	०·०५८
४६	पैलेडियम	Pd	१०६·७	१५५३°	२२००°	१२·१	०·०५५५
७६	ऑसमियम	Os	१९०·२	२७००°	५३००$^{\times}$	२२·५०	०·०३११
७७	इरीडियम	Ir	१९३·१	२४४०°	४४००°	२२·४२१	०·०३२३
७८	प्लैटिनम	Pt	१९५·२३	१७७३·५°	४३००°	२१·४०	०·०३१९

इस वर्ग की समस्त धातुयें श्वेत हैं, और हवा में इन पर ज़ंग नहीं लगता। ये सभी धातुयें महीन चूर्ण की अवस्था में अथवा श्लैष (कोलायडीय) अवस्था में अच्छी उत्प्रेरक हैं। अम्लराज में रोडियम और इरीडियम नहीं घुलता। रुथेनियम धीरे धीरे घुलता है। शेष तीनों घुल जाते हैं। ऑसमियम घुल कर OsO_4 देता है जो वाष्पशील यौगिक है।

अकेले नाइट्रिक ऐसिड में केवल पैलेडियम घुलता है (जो चाँदी के समान है)। इस वर्ग के तत्त्वों में केवल पैलेडियम ही सलफ्यूरिक ऐसिड में घुलता है (धीरे धीरे घुल कर पैलेडस सलफेट, $PdSO_4$, बनता है)।

पोटैसियम नाइट्रेट और कॉस्टिक पोटाश के मिश्रण के साथ गलाने पर रुथेनियम तो हरा विलेय पदार्थ, पोटैसियम रुथेनेट, K_2RuO_4, देता है, ऑसमियम विलेय पोटैसियम ऑसमेट, K_2OsO_4, देता है। इरीडियम विलेय और अविलेय दोनों प्रकार के इरेडेट देता है। रोडियम और पैलेडियम केवल उपचित हो जाते हैं। प्लैटिनम पर थोड़ा सा प्रभाव पड़ता है।

लोहे, रुथेनियम और ऑसमियम की समानतायें—अष्टम समूह में ये तीनों तत्त्व एक ही सीध में हैं। अतः इनमें बहुत कुछ समानतायें भी हैं। इन तीनों तत्त्वों के द्विक्लोराइड, MCl_2, और त्रिक्लोराइड, MCl_3, बनते हैं। यद्यपि लोहा संकीर्ण क्लोरो-यौगिक नहीं बनाता (यद्यपि $FeCl_3.KCl$ को $KFeCl_4$ मान सकते हैं) पर रुथेनियम से क्लोरोरुथेनाइट, K_2RuCl_5, और ऑसमियम से क्लोरोऑसमाइट, K_3OsCl_6, और क्लोरोऑसमेट,

K_4OsCl_6, भी पाये जाते हैं। तीनों धातुओं में केवल ध O_3 जाति के ऑक्साइड की समानता है। फेरोसायनाइड के समान रुथेनोसायनाइड, $K_4 Ru (CN)_6$ और ऑसमोसायनाइड, $K_4 Os (CN)_6$ भी मिलते हैं। ये तीनों समाकृतिक हैं। पर फेरिसायनाइड के समाकृतिक यौगिक रुथेनियम और ऑसमियम के नहीं पाये जाते।

कोबल्ट, रोडियम, और इरीडियम की समानतायें—ये तीनों तत्त्व एक सीध में हैं। कोबल्ट के स्थायी लवणों में इसकी संयोज्यता २ है, केवल कोबल्टि-नाइट्राइट और कोबल्टि-सायनाइड में संयोज्यता ३ है। पर रोडियम और इरीडियम के यौगिकों में संयोज्यता ३ है (जैसे क्लोराइड $CoCl_2$, $RhCl_3$ और $IrCl_3$) इनके द्विगुण हैलाइड ध$_3$ $RhCl_6$ और ध$_3$ $IrCl_6$ है। कोबल्ट के कुछ द्विगुण हैलाइड $NaCoF_3$ और $LiCoCl_4$ हैं। तीनों तत्त्वों के सेस्क्विऑक्साइड, ध$_2O_3$, और द्विऑक्साइड, ध O_2, पाये जाते हैं, यद्यपि एकौक्साइड केवल कोबल्ट का ज्ञात है। द्विऑक्साइड की प्रकृति कुछ आम्ल है जिससे कोबल्टाइट, रोडाइट और इरीडाइट यौगिक भी बनते हैं। तीनों के सरल सलफेट, ध$_2SO_4$ के जाति के और फिटकरियाँ, K_2SO_4, ध$_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, रूप की प्राप्त हैं। द्विगुण सायनाइड, K_3 ध $(CN)_6$ रूप के भी ज्ञात हैं, पर केवल कोबल्ट का कोबल्टोसायनाइड, $K_4 Co (CN)_6$ भी मिलता है। तीनों के संकीर्ण नाइट्राइट, K_3 ध $(NO_2)_6$ भी मिलते हैं—कोबल्टिनाइट्राइट, रोडिनाइट्राइट और इरडिनाइट्राइट। पोटैसियम कोबल्टि-, और रोडि-नाइट्राइट अविलेय हैं।

निकेल, पैलेडियम और प्लैटिनम में समानतायें—ये तीनों तत्त्व क्रमशः ताम्र, रजत और स्वर्ण से भी मिलते जुलते हैं। निकेल और प्लैटिनम धातुयें साधारण तापक्रम पर ही हाइड्रोजन का शोषण करती हैं। पर शोषण का यह गुण पैलेडियम में तो सबसे अधिक है—यह अपने आयतन का ८५० गुना आयतन हाइड्रोजन शोषण करता है। तीनों धातुओं के द्विक्लोराइड, ध Cl_2, ज्ञात हैं, पैलेडियम और प्लैटिनम के द्विगुण क्लोराइड, धा$_2$ धCl_4, भी पाये जाते हैं, पर निकेल के नहीं। पैलेडियम और प्लैटिनम के त्रिक्लोराइड और द्विगुण लवण, जैसे धा$_2$ धCl_5 और धा ध Cl_6 भी पाये जाते हैं। पर निकेल के ऐसे यौगिक नहीं बनते।

ये तीनों तत्त्व धO और धO_2 रूप के ऑक्साइड देते हैं। निकेल और प्लैटिनम के ध$_3O_4$ ऑक्साइड भी होते हैं, पर केवल प्लैटिनम का सेस्क्वि-

ऑक्साइड, Pt_2O_3, पाया जाता है। ये तीनों धातुयें अति महीन चूर्ण होने पर कार्बन एकौक्साइड गैस शोषित करती हैं, पर तीनों में केवल निकेल का कार्बोनील यौगिक बनता है। ये तीनों धातुयें द्विगुण सायनाइड K_2 ध $(CN)_4$, के रूप का देती हैं। निकेल और पैलेडियम लवण द्विमेथिल ग्लाइऑक्ज़ाइम से अवक्षेप देते हैं पर प्लैटिनम का अवक्षेप उबालने पर ही, और वह भी अपूर्ण आता है।

रुथेनियम

[Ruthenium]

दक्षिणी अफीका में जो ऑसमिरीडियम (Osmiridium) पाया जाता है। उसमें १५.५ प्रतिशत रुथेनियम भी होता है। इसमें से रुथेनियम पृथक् किया जाता है। यह देखने में प्लैटिनम सा लगता है, पर उसकी अपेक्षा अधिक कठोर और भंगुर है। ऑसमियम को छोड़ कर शेष सभी धातुओं की अपेक्षा यह अधिक अगल्य है। यह २.३° के (Kelvin) तापक्रम के नीचे अतिचालक (Superconductor) है, इस तापक्रम के नीचे इसकी अवरोधता शून्य हो जाती है। यह हाइड्रोजन का शोषण करता है।

रुथेनियम लवणों पर अपचायक पदार्थों के योग से श्लैष (कोलायडीय) रुथेनियम बना सकते हैं। अमोनियम क्लोररुथेनेट को तपाने पर रुथेनियम स्पंज तैयार होता है। रुथेनियम-यशद मिश्र धातु को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर विस्फोटक रुथेनियम तैयार होता है। हवा के प्रभाव में यह विस्फोटक है। बुन्सन का कहना है कि यह साधारण रुथेनियम का अस्थायी रूपान्तर है। स्थायी बनने के प्रयास में यह विस्फोट देता है।

हवा में रुथेनियम गलाये जाने पर यह ऑक्सीजन का शोषण करता है। ऑक्सीजन में गरम करने पर यह भूरा ऑक्साइड, RuO_2, देता है। ६००° के ऊपर कुछ चतुःऑक्साइड, RuO_4, भी बनता है। ऊँचे तापक्रम पर यह फ्लोरीन और क्लोरीन से भी संयुक्त होता है।

रुथेनियम अम्लराज में धीरे धीरे विलेय है। पोटैसियम हाइड्रौक्साइड और पोटैसियम नाइट्रेट के मिश्रण के साथ आसानी से गल कर रुथेनेट, K_2RuO_4, देता है। सोडियम परौक्साइड के साथ भी गलाया जा सकता है। सोडियम हाइपोक्लोराइट के साथ गलाने पर सोडियम रुथेनेट या चतुःऑक्साइड, RuO_4, देता है।

रुथेनियम के यौगिक प्लैटिनम यौगिकों से मिलते जुलते हैं। इसकी १ से ८ तक सभी संयोज्यतायें इन यौगिकों में पायी जाती हैं।

इसका चतुःऑक्साइड वाष्पशील है। इसमें ओज़ोन की सी गन्ध होती है। यह पीले मणिभों के रूप में (द्रवणांक२५°), और भूरे मणिभ के रूप में (द्रवणांक २७°) पाया जाता है।

रुथेनियम के तीन कार्बोनिल Ru (CO), Ru $(CO)_5$ और Ru $(CO)_9$ मिलते हैं। इन में से पंचकार्बोनिल वाष्पशील द्रव है। यही सब से अधिक स्थायी है।

पोटैसियम नाइट्रोप्रशाइड के समान K_2 [Ru $(CN)_5$. NO]. $2H_2O$ यौगिक भी पाया गया है।

रुथेनियम के तीन क्लोराइड, $RuCl_2$, RuCl और $RuCl_4$. $5H_2O$ पाये जाते हैं। इसका फ्लोराइड RF_5 है। इसके सलफाइड Ru_2S, RuS, और RuS_3 हैं। इसका सलफेट Ru $(SO_4)_2$ भी मिलता है। इसका संकीर्ण सायनाइड, K_4Ru (CN) है।

रोडियम

[Rhodium]

प्लैटिनम वर्गीय धातुओं के सभी अयस्कों में रोडियम पाया जाता है। ब्रेज़िल के प्लैटिनिरीडियम मिश्रधातु में ६·८६ % रोडियम है। रोडियम की प्रकृति पूर्णतः भास्म है। यौगिकों में इसकी संयोज्यता अधिकतर तीन है।

इसके ऑक्साइड, Rh_2O_3, RhO_2. $2H_2O$, और RhO_3 पाये जाते हैं। स्थायी क्लोराइड, $RhCl_3$ है, जो पानी और अम्लों में अविलेय है। एक क्लोराइड, $RhCl_2$ भी पाया जाता है। त्रिक्लोराइड क्षार क्लोराइडों के साथ द्विगुण लवण, K_3RhCl_6 और K_2RhCl_5 भी बनाता है। ये संकीर्ण लवण नहीं प्रत्युत द्विगुण लवण (3KCl, $RhCl_3$) हैं। रोडियम का फ्लोराइड RhF_3 है।

रोडियम मध्यम रक्तताप पर गन्धक से युक्त होकर सलफाइड, RhS, देता है। सेस्क्वि सलफाइड, Rh_2S_3, शुष्क रोडियम क्लोराइड को हाइड्रोजन सलफाइड में ३६०° पर गरम करने से अथवा क्लोराइड के विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर बनता है।

रोडियम का सलफेट $Rh_2(SO_4)$ भी ज्ञात है जो त्रिऑक्साइड को सलफ्यूरिक ऐसिड में घोलने पर बनता है। यह फिटकरियाँ भी देता है।

रोडियम लवण अमोनिया के योग से कोबल्टैमिनों के समान रोडैमिन देते हैं—$[Rh(NH_3)_6]$ य$_2$; $[Rh(H_2O)(NH_3)_5]$ य$_3$ आदि।

$RhCl_3$ (लाल)

H_2S	अमोनियम सलफाइड	$NaOH$	KCl संतृप्त	$KCNS$	Zn
Rh_2S_3 भूराश्याम	Rh_2S_3 गहराभूरा अविलेय	$Rh(OH)_3$ पीला भूरा	K_2RhCl_5 लाल अवक्षेप	पीला रंग	रोडियम धातु,

पैलेडियम

[Palladium]

प्लैटिनम के साथ यह ०·५% या कम अयस्कों में पाया जाता है। यह श्वेत धातु है। पैलेडियम प्लैटिनम की अपेक्षा अधिक कठोर पर बहुत तन्य और घनवर्धनीय है। गरम करने पर यह मृदु पड़ जाता है। यह द्रवणांक (१५५३°) से नीचे ही उड़ने लगता है। इसकी वाष्पें हरी होती हैं।

पैलेडियम क्लोराइड को एक्रोलीन या हाइड्रेज़ीन हाइड्रेट के साथ अपचित करके श्लैष या कोलायडीय पैलेडियम बनाते हैं। यह अच्छा उत्प्रेरक है। हाइड्रोजन परौक्साइड को शीघ्र विभक्त करता है। कोलायडीय विलय गैसों का शोषण बहुत करता है (६२६–२६५२ आयतन हाइड्रोजन तक)।

अमोनियम क्लोरोपैलेडेट, $(NH_4)_2PdCl_4$, को तपाकर पैलेडियम स्पञ्ज तैयार करते हैं। यह स्पंज २०° पर ६६१ आयतन हाइड्रोजन शोषण करता है। यह प्लैटिनम स्पंज से भी अच्छा उत्प्रेरक बताया जाता है।

पैलेडियम लवणों को सोडियम फॉर्मेट से अपचित करके पैलेडियम-श्याम बनाया जाता है। यह धातु और ऑक्साइड का मिश्रण है। यह भी हाइड्रोजन शोषण करता है। साधारण तापक्रम पर ३६ आयतन कार्बन एकौक्साइड का भी शोषण होता है।

पैलेडियम मध्यम रक्तताप पर ऑक्सीजन के साथ एकौक्साइड, PdO, देता है। ऊँचे तापक्रमों पर हैलोजनों के साथ $PdCl_2$, PdF_2, PdF_3 आदि

यौगिक देता है। गरम किये जाने पर गन्धक के साथ सलफाइड, PdS, देता है। सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड अथवा अम्लराज में पैलेडियम घुलता है।

पैलेडियम दो श्रेणियों के यौगिक देता है—पैलेडस जिसमें संयोज्यता २ है, और पैलेडिक, जिसमें संयोज्यता ४ है। इनमें से पैलेडस लवण अधिक स्थायी और प्रसिद्ध हैं जैसे क्लोराइड, $PdCl$; सलफाइड, PdS; सलफेट, $PdSO_4$; सायनाइड, $Pd(CN)_2$; और नाइट्रेट, $Pd(NO_3)_2$। क्लोराइड की कुछ प्रतिक्रियायें नीचे देते हैं—

$PdCl_2$ (भूरा-पीला)

H_2S	अमोनियम सलफाइड	NaOH	KCl संतृप्त	KI	KCN	KCNS	Zn
PdS भूरा-श्याम	PdS काला अविलेय	भास्म लवण आधिक्य में विलेय	K_2PdCl_4 लाल अवक्षेप	PdI_2 अवक्षिप्त	$Pd(CN)_2$ श्वेत आधिक्य अवक्षेप में विलेय	कुछ नहीं	Pd धातु

ऑसमियम, Os

[Osmium]

यह प्राकृतिक मिश्रधातु ऑसमिरिडियम से प्राप्त किया जाता है, इसमें २७·२ से ४५·६ प्रतिशत तक ऑसमियम होता है।

ऑसमियम–यशद मिश्रधातु को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर ऑसमियम धातु मणिभीय रूप में प्राप्त होती है। यह भंगुर, कठोर और सर्वाधिक घनत्व की है (इससे भारी और कोई धातु नहीं)। प्लैटिनम वर्ग की सब धातुओं से अधिक ऊँचा इसका द्रवणांक है।

पोटैसियम ऑसमेट, K_2OsO_4, के अपचयन से श्लेष (कोलायडीय) ऑसमियम प्राप्त होता है। यह अच्छा उत्प्रेरक है। असंतृप्त यौगिकों का यह हाइड्रोजनीकरण करता है। हाइड्रोजन द्वारा फॉरमेलडीहाइड को मेथिल एलकोहल में परिणत करता है।

ऑसमियम अकेला प्लैटिनम वर्ग का ऐसा तत्त्व है जो ऑक्सीजन से सीधे संयुक्त हो सकता है। यह भाप द्वारा अपचित होता है। ऑसमियम

चतुरौक्साइड, OsO_4, बनता है जिसमें दुर्गन्ध होती है। यह वाष्पशील है। यह पानी, एलकोहल, ईथर आदि में विलेय है।

आँसमियम धातु गरम होने पर फ्लोरीन और क्लोरीन से संयुक्त होकर क्लोराइड, $OsCl_4$ और फ्लोराइड OsF_4 देती है। दूसरे हैलाइड $OsCl_2$, $OsCl_3$, OsF_6 और OsF_8 हैं। चतुःक्लोराइड, $OsCl_4$, का ऊर्ध्वपातन भी किया जा सकता है।

आँसमियम चतुरौक्साइड, OsO_4 हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के योग से निम्न प्रतिक्रिया देता है—

$$2OsO_4 + 12HCl = 2OsO + 6Cl_2 + 6H_2O$$

यह आँक्साइड द्विगुण लवण जैसे $OsO_4 . 2KOH$ और $OsO_4 . Ba(OH)_2$ भी बनाता है। इसी प्रकार सीज़ियम फ्लोराइड और रुबीडियम फ्लोराइड के साथ $OsO_4 . 2CsF$, और $OsO_4 , 2RbF$ भी बनते हैं।

आँसमियम के सलफाइड OsS_2 और OsS_4 और सायनाइड, $Os(CN)_2$, भी ज्ञात हैं।

आँसमिल यौगिक जैसे पोटैसियम आँसमिल नाइट्राइट, $K_2[(OsO_2)(NO_2)_4]$ भी ज्ञात है।

आँसमियम चतुरौक्साइड को कॉस्टिक पोटाश में घोल कर ठंडे विलयन में अमोनिया प्रवाहित करने पर नारंगी रंग के रवे पोटैसियम आँसमियेमेट के प्राप्त होते हैं—

$$OsO_4 + KOH + NH_3 = K[OsO_3N] + 2H_2O$$

इसी प्रकार आँसमेट लवण, K_2OsO_4, भी बनते हैं।

आँसमियम क्लोराइड, $OsCl_4$ के साथ कुछ प्रतिक्रियायें नीचे दी जाती हैं—

$OsCl_4$ (पीला)

H_2S	अमोनियम सलफाइड	$NaOH$	NH_4OH गरम	संतृप्त NH_4Cl	KCl संतृप्त	Zn
OsS भूरा-श्याम	OsS गहरा अवक्षेप अविलेय	$OsO_2.2H_2O$ भूरा-लाल अवक्षेप	पीत भूरा	लाल अवक्षेप	भूरा अवक्षेप K_3OsCl_6	Os धातु

इरीडियम, Ir

[Iridium]

यह दो प्राकृतिक मिश्रधातुओं से प्राप्त किया जाता है—ऑसमिरीडियम और प्लैटिनिरीडियम से। पहले में २८–५८% इरीडियम होता है, और दूसरे में २७–७६% तक।

गला हुआ इरीडियम सफ़ेद होता है, कुछ नीली सी आभा होती है। यह कठोर और भंजनशील है। इसके तार नहीं खींचे जा सकते। शुद्ध धातुओं में यह सबसे कठोर है। पहले ऐसा माना जाता था, पर अब लोगों की यह धारणा है कि यह कठोरता अशुद्धियों के कारण है। शुद्ध धातु संभवतः घनवर्धनीय होगी।

इरीडियम-यशद मिश्रधातु को हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोलने पर विस्फोटक (fulminating) इरीडियम प्राप्त होता है।

इरीडियम क्लोराइड को संरक्षक कोलायड की विद्यमानता में अपचित करने पर श्लेष (कोलायडीय) इरीडियम मिलता है। इसका रंग लाल से काला तक होता है। यह उत्प्रेरक है।

इरीडियम सेस्क्वि-ऑक्साइड को क्षारीय विलयन में घोल कर एलकोहल छोड़ने और उबालने पर इरीडियम-श्याम (iridium black) बनता है। यह धातु और ऑक्साइड का मिश्रण है।

रक्तताप पर इरीडियम चूर्ण हवा के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर ऑक्साइड IrO_2 या Ir_2O_3 देता है। गन्धक के साथ Ir_2S, फॉसफोरस के साथ Ir_2P भी ऊँचे तापक्रमों पर बनता है। अमोनियम क्लोरोइरिडेट और हाइड्रोजन सलफ़ाइड के योग से Ir_2S बनता है, और हाइड्रोजन सेलेनाइड के योग से Ir_2Se। फ्लोरीन (नवजात) इरीडियम के साथ फ्लोराइड, IrF_4 और क्लोरीन क्लोराइड, $IrCl_4$, देगी है। यह क्लोराइड अन्य क्लोराइडों के साथ द्विगुण लवण $घ_2[IrCl_5]$, $घ_2[IrCl_6]$ और $घ_3[IrCl_6]$ देते हैं।

इरीडियम के यौगिकों में इसकी संयोज्यता २, ३, और ४ है। इरीडियम के स्थायी यौगिकों में संयोज्यता ३ और ४ है। इरीडियम क्लोराइड के उबलते आम्ल विलयन में बूँद बूँद करके कॉस्टिक पोटाश का विलयन डालने

पर द्विऑक्साइड IrO_2 और इसका हाइड्रेट $IrO_2 \cdot 2H_2O$ बनता है। हाइड्रेट नीला, और ऑक्साइड काला चूर्ण है।

इरीडियम का सेस्क्वि सलफेट, $Ir_2(SO_4)_3$, फिटकरियाँ भी देता है।

इरीडियम के संकीर्ण सायनाइड, पोटैसियम इरीडो-सायनाइड, $K_4[Ir(CN)_6]$, और स्थायी इरीडि-सायनाइड, $K_3[Ir(CN)_6]$, भी बनते हैं।

इरीडियम क्लोराइड के साथ कुछ प्रतिक्रियायें नीचे देते हैं—

$IrCl_4$

गहरा-भूरा

H_2S	अमोनियम सलफाइड	अमोनिया गरम	संतृप्त NH_4Cl	संतृप्त KCl	KI	Zn
Ir_2S_3	Ir_2S_3 आधिक्य में विलेय	चटक रंग	श्याम अवक्षेप	भूरा-लाल K_2IrCl_6 अवक्षेप	पीला रंग	Ir धातु

प्लैटिनम, Pt

[Platinum]

साधारण प्लैटिनम सान्द्र द्रव्यों में प्लैटिनम ६०–८६ प्रतिशत तक होता है, एवं ऑसमिरीडियम में २ से १० प्रतिशत तक।

प्लैटिनम अयस्क से प्लैटिनम धातु प्राप्त करने की शुष्क और विलयन विधियाँ इस अध्याय के आरंभ में दी जा चुकी हैं। यूराल से प्राप्त अयस्क में ७६·४% प्लैटिनम, ०·४०% स्वर्ण, ११·७% लोहा, ४·३% इरीडियम, ०·३% रोडियम, १·४% पैलेडियम, ४·१% ताँबा, ०·५% ऑसमिरीडियम और कुछ बालू होती है।

धातु कर्म—(१) नाइट (Knight)-विधि—सन् १८०० से यह विधि प्रचलित है। प्लैटिनम अयस्क को अम्लराज में घोलते थे; फिर संतृप्त अमोनियम क्लोराइड विलयन मिला कर अमोनियम क्लोरोप्लैटिनेट का अवक्षेप प्राप्त करते, और इसे सुखा एवं तपा कर घनवर्धनीय प्लैटिनम प्राप्त करते थे।

डेविल (Deville) विधि—इस विधि में अयस्क को चूरा करते हैं और पारे के साथ रगड़ कर सोने का संरस तैयार करते हैं। सोना इस प्रकार

अलग हो जाता है। अब जो अयस्क बचा उसे चूने की मूषा में चूने के साथ तपाते हैं। ऐसा करने पर गन्धक, फॉसफोरस, सीसा और लोहा—ये अशुद्धियाँ या तो उड़ जाती हैं या चूने में शोषित हो जाती हैं। इस प्रकार जो प्लैटिनम बच रहता है, उसमें ४·५ प्रतिशत के लगभग इरीडियम और रोडियम भी होते हैं।

विलयन विधि—सोने को पहले पारे के साथ संरस बना कर पृथक् कर लेते हैं। शेष बचे अयस्क को अम्लराज में घोलते हैं। विलयन को गरम करके उड़ाते हैं। सूखे पदार्थ को १२५° तक गरम करते हैं। ऐसा करने पर पैलेडियम और रोडियम के अविलेय क्लोराइड, $PdCl_2$ और $RhCl_2$, बन जाते हैं। पानी मिला कर इन्हें छान कर अलग कर लेते हैं। प्लैटिनिक क्लोराइड विलयन में रहता है। इसे प्राप्त कर लेते हैं।

प्लैटिनम क्लोराइड के विलयन में संतृप्त अमोनियम क्लोराइड विलयन डालते हैं। ऐसा करने पर अमोनियम क्लोरोप्लैटिनेट का अवक्षेप आता है—

$$2NH_4Cl + PtCl_4 = (NH_4)_2 PtCl_6 \downarrow$$

इरीडियम का द्विगुण लवण $(NH_4)_2 IrCl_6$ भी बनता है, पर यह विलेय है। अवक्षेप को छान कर सुखा लेते हैं। इसे तपाने पर **स्पंजी प्लैटिनम** बनता है।

$$(NH_4)_2 PtCl_6 = 2NH_4Cl \uparrow + Pt + 2Cl_2 \uparrow$$

चूने की मूषा में ऑक्सीजन की उपस्थिति में गरम करके इसका फिर शोधन कर लिया जाता है।

प्लैटिनम के गुण—यह सफेद धातु है जिसका रंग चाँदी और वंग का सा है। इस वर्ग की अन्य धातुओं की अपेक्षा यह मृदु है। इसकी तन्यता और वर्धनीयता चाँदी और सोने के समान है। इसकी विद्युच्चालकता कम है, और ताप-प्रसार गुणक तो अन्य धातुओं की अपेक्षा बहुत ही कम है। इरीडियम से मिल कर इसकी कठोरता बढ़ जाती और तन्यता कम हो जाती हैं। द्रवणांक से नीचे तापक्रमों पर यह कुछ वाष्पशील भी है। प्लैटिनम अम्लराज में ही विलेय है।

प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस, (Platinised asbestos)—प्लैटिनम का महीन चूर्ण अच्छा उत्प्रेरक है। क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड में ऐसबेस्टस भिगो लिया जाय और फिर तपाया जाय, तो प्लैटिनम धातु के महीन कण ऐसबेस्टस पर जमा हो जाते हैं। इसे प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस कहते हैं।

ऐसबेस्टस को प्लैटिनिक क्लोराइड, हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और अमोनियम क्लोराइड के विलयन में डुबो कर सोडियम फॉरमेट से अपचित करने पर भी प्लैटिनीकृत ऐसबेस्टस बन सकता है।

इसका उपयोग उत्प्रेरण में होता है। इसके गरम पृष्ठ पर अमोनिया का उपचयन हो सकता है।

स्पंजी प्लैटिनम (Spongy pltainum)—अमोनियम क्लोरोप्लैटिनेट को धीरे धीरे गरम करने पर रन्ध्रमय धूसर वर्ण का हलका सा पदार्थ बनता है। इसे स्पंजी प्लैटिनम कहते हैं। विस्तृत पृष्ठ होने के कारण यह उत्प्रेरण के काम का अच्छा है। यह हाइड्रोजन शीघ्र शोषण करता है। हाइड्रोजन शोषण करने के अनन्तर यह हवा में रख दिया जाय तो हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का योग इस तीव्रता से होता है, कि यह दमकने लगता है। डोबराइनर (Doebreiner) ने इस सिद्धान्त पर स्वतः जलने वाला दीप बनाया।

विस्फोटक प्लैटिनम (Fulminating platinum)—यदि प्लैटिनम को पिघले हुये जस्ते के आधिक्य में घोला जाय, और फिर इसे हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घोला जाय जिससे जस्ता घुल जाय, तो जो प्लैटिनम बनता है वह विस्फोटक प्लैटिनम कहलाता है। यह समस्त प्रतिक्रियायें हवा के ऑक्सीजन की विद्यमानता में करनी चाहिये। यह प्लैटिनम क्यों विस्फोटक है, यह कहना कठिन है। संभवतः यह प्लैटिनम का अस्थायी रूपान्तर है। जब यह स्थायी रूपान्तर में परिणत होता है, तो शक्ति विस्फोट के साथ मुक्त होती है।

प्लैटिनम श्याम (Platinum black)—जब प्लैटिनम और ताँबे (या जस्ते) से बनी मिश्रधातु नाइट्रिक ऐसिड से प्रतिकृत की जाती है, तो नवजात हाइड्रोजन प्लैटिनम लवण को अपचित करता है। यह काले चूर्ण के रूप में बैठ जाता है। इसे प्लैटिनम-श्याम कहते हैं।

प्लैटिनिक क्लोराइड को फॉर्मेलडीहाइड के साथ अपचित करके भी इसे बना सकते हैं। एलकोहल या हाइड्रेज़ीन हाइड्रेट से भी अपचित कर सकते हैं।

प्लैटिनम-श्याम स्पंजी प्लैटिनम से अधिक हाइड्रोजन शोषण करता है (लगभग १६० आयतन)। यह ६० आयतन कार्बन एकौक्साइड का भी शोषण करता है।

प्लैटिनम-श्याम अनेक उत्प्रेरण-प्रतिक्रियाओं में काम आता है। हाइड्रोजन और ऑक्सीजन दोनों गैसें इसकी उपस्थिति से विस्फोट के साथ

प्रतिकृत होती हैं। ग्लूकोज़ की उपस्थिति में यह नाइट्रिक ऐसिड को अमोनिया में अपचित करता है, पोटैसियम क्लोरेट या परक्लोरेट को क्लोराइड में और पोटैसियम आयोडेट को आयोडाइड में।

श्लैष या कोलायडीय प्लैटिनम (Colloidal platinum)—यह या तो ब्रेडिग (Bredig) विधि से पानी में प्लैटिनम तारों के बीच में विद्युत्-चाप स्थापित करके तैयार किया जाता है, अथवा इसे सोडियम लाइसलबेट (lysalbate) के समान संरक्षण कोलायड की उपस्थिति में प्लैटिनिक क्लोराइड के विलयन को हाइड्रेज़ीन हाइड्रेट या ईथर में घुले फॉसफोरस द्वारा अपचित करके तैयार करते हैं।

प्लैटिनम पत्र (Foil)—तप्त प्लैटिनम के महीन पत्रों में होकर हाइड्रोजन आरपार निकल जाता है, पर मेथेन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, हीलियम और आर्गन गैसें आरपार नहीं जा सकतीं।

प्लैटिनम के प्रति विष—प्लैटिनम पर अम्लों और क्षारों का प्रभाव नहीं पड़ता। २५०° पर सलफ्यूरिक ऐसिड इसे थोड़ा सा घोलता है। पर प्लैटिनम की मूषा में क्षार और सोडियम एवं पोटैसियम नाइट्रेट नहीं गलाने चाहिये, क्योंकि ये प्लैटिनम का कुछ उपचयन कर देते हैं। प्लैटिनम को पोटैसियम सायनाइड भी खा जाता है। दहकते हुये कोयले के संसर्ग में प्लैटिनम भंगुर हो जाता है। रक्त ताप पर आर्सेनिक और फॉसफोरस भी इसे शीघ्र खा जाते हैं। अतः प्लैटिनम तार से परीक्षा करते समय ध्यान रखना चाहिये कि लवण-मिश्रण में आर्सेनिक तो नहीं है।

प्लैटिनम मूषाओं या तारों को धुएँदार ज्वाला में नहीं गरम करना चाहिये और न इन मूषाओं में छन्ना कागज सहित मेगनीशियम पायरो-फॉसफेट, $Mg_2P_2O_7$, को ही गरम करना चाहिये। छन्ने कागज का कार्बन पायरोफॉसफेट का अपचयन करके फॉसफोरस मुक्त करेगा जो प्लैटिनम को गला देगा। मूषा के पेंदे में छेद हो जायँगे।

प्लैटिनम पात्रों की सफाई—प्लैटिनम की कटोरी या मूषा को नम जान्तव कोयले से रगड़ कर साफ करना उचित है। पोटैसियम बाइसलफेट गला कर भी मूषा साफ की जा सकती है।

प्लैटिनम ऑक्साइड—प्लैटिनम स्पंज या प्लैटिनम के महीन पत्र गरम करने पर ऑक्सीजन से संयुक्त होकर प्लैटिनम एकौक्साइड, PtO, देते हैं। यह ऑक्साइड अम्लों में घुल कर प्लैटिनस लवण देता है—

$$PtO + 2HCl = PtCl_2 + H_2O$$

इसे गरम करने पर प्लैटिनम धातु और द्विऑक्साइड, PtO_2, मिलता है—

$$2PtO = PtO_2 + Pt$$

प्लैटिनम क्लोराइड के गरम विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ने पर हाइड्रेटित एकौक्साइड, $PtO.2H_2O$, का अवक्षेप आता है—

$$PtCl_2 + Na_2CO_3 + 2H_2O = PtO.2H_2O + 2NaCl + CO_2$$

यह शीघ्र उपचित हो जाता है ताजा अवक्षेप अम्लों में शीघ्र घुलता है पर कार्बन द्विऑक्साइड के वातावरण में सुखाये जाने पर यह अविलेय हो जाता है।

प्लैटिनम त्रिक्लोराइड, $PtCl_3$, के विलयन में सोडियम कार्बोनेट का विलयन छोड़ने पर भूरा अवक्षेप हाइड्रेटित प्लैटिनम सेस्क्विऑक्साइड, Pt_2O_3, का आता है।

प्लैटिनम चतुःक्लोराइड, $PtCl_4$, को कॉस्टिक सोडा के आधिक्य के साथ उबालें, और फिर ऐसीटिक ऐसिड से शिथिल करें, तो अवक्षेप आता है। इसे १००° पर सुखालें, तो प्लैटिनम द्विऑक्साइड, PtO_2, मिलेगा। यह स्थायी पदार्थ है। जोरों से तपाने पर यह कुछ ऑक्सीजन दे डालता है और कुछ धातु मिलती है। इसकी प्रकृति आम्ल है। इसे कभी कभी षट् हाइड्रौक्सि-प्लैटिनिक ऐसिड भी कहते हैं। यह पोटाश क्षार में घुल कर पोटैसियम षट् हाइड्रौक्सि-प्लैटिनेट, $K_2Pt(OH)_6$, देता है।

पोटैसियम षट् हाइड्रौक्सि प्लैटिनेट के विलयन के विद्युत् विच्छेदन से (प्लैटिनम ध्रुवद्वार लेने पर) प्लैटिनम त्रिऑक्साइड, PtO_3, मिलता है। यह हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में विलेय पर नाइट्रिक ऐसिड में अविलेय है।

प्लैटिनम हैलाइड—५००°-६००° तापक्रम पर प्लैटिनम और फ्लोरीन के योग से प्लैटिनम फ्लोराइड, PtF_2 और PtF_4, दोनों बनते हैं।

प्लैटिनम के तीन क्लोराइड, $PtCl_2$, $PtCl_3$ और $PtCl_4$ पाये जाते हैं।

(क) प्लैटिनम-श्याम को ३६०° पर क्लोरीन् में गरम करने पर प्लैटिनम द्विक्लोराइड या प्लैटिनस क्लोराइड, $PtCl_2$, बनता है। क्लोरोप्लैटिनस ऐसिड, H_2PtCl_4, को १००° तक गरम करने पर भी यह बनता है। यह पानी में अविलेय है, पर हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में घुल कर क्लोरोप्लैटिनस

$$PtCl_2 + 2HCl = H_2PtCl_4$$

इस ऐसिड के लवण स्थायी और महत्त्व के हैं। वे अधिकतर क्लोरो-प्लैटिनेटों को पोटैसियम ऑक्ज़ेलेट से अपचित करके बनाये जाते हैं।

$$K_2PtCl_6 + K_2C_2O_4 = K_2PtCl_4 + 2KCl + 2CO_2$$

क्लोरोप्लैटिनाइट पानी में घुल कर लाल विलयन देते हैं। सीसा, चाँदी, पारा और थैलियम के क्लोरोप्लैटिनाइट पानी में बहुत ही कम घुलते हैं।

(ख) प्लैटिनम चतुःक्लोराइड को शुष्क क्लोरीन में ३६०° तक गरम करके प्लैटिनम त्रिक्लोराइड, $PtCl_3$, बनता है। यह उबलते पानी में शीघ्र घुल जाता है पर देर तक उबालने पर इसका उदविच्छेदन भी होता है। सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ गरम करने पर यह द्विक्लोराइड और चतुःक्लोराइड दोनों देता है।

$$2PtCl_3 = PtCl_2 + PtCl_4$$

(ग) क्लोरोप्लैटिनक ऐसिड को क्लोरीन या हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के प्रवाह में गरम करने पर प्लैटिनम चतुःक्लोराइड या प्लैटिनिक क्लोराइड, $PtCl_4$, बनता है। यह लाल भूरे रंग का होता है। हवा में खुले रख छोड़ने पर यह नमी सोख लेता है और चटक पीले रंग का हो जाता है। यह गरम पानी में काफी विलेय है। इसका यह विलयन इतना आम्ल होता है कि कार्बोनेटों से कार्बन द्विऑक्साइड निकालता है। यह विलयन पोटैसियम आयोडाइड के साथ आयोडीन देता है।

$$PtCl_4 + 4KI = PtI_2 + I_2 + 4KCl$$

इस प्रतिक्रिया के आधार पर प्लैटिनम का अनुमापन (titration) किया जा सकता है।

(घ) क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड, H_2PtCl_6—यह प्लैटिनम को अम्लराज में या सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और पोटैसियम क्लोरेट के मिश्रण में गरम करके घोलने पर बनता है। यह प्लैटिनम-स्पंज को क्लोरीन की उपस्थिति में सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड में भी घोलने पर बनता है। प्लैटिनम-श्याम हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड और हाइड्रोजन परौक्साइड में घोल कर भी इसे बना सकते हैं।

इसके विलयनों को सुखाने पर $H_2PtCl_6.6H_2O$ के मणिभ मिलते

है। यह विलयन काफी प्रबल अम्ल है, और क्षारों के योग से क्लोर-प्लैटिनेट, $ध_2 PtCl_6$, देता है। इन क्लोरोप्लैटिनेटों में पोटैसियम और अमोनियम लवण अधिक महत्व के हैं। दोनों देखने में एक से हैं, दोनों के मणिभ समाकृतिक हैं, और दोनों पानी में कठिनता से घुलते हैं।

अमोनियम लवण $(NH_4)_2 PtCl_6$ प्लैटिनम स्पंज बनाने के काम आता है।

प्लैटिनम के ब्रोमाइड और आयोडाइड $Pt य_2$, $Pt य_3$, $Pt य_4$ और $H_2 Pt य_6$ के समान बनते हैं (य = Cl या Br)। ये सब क्लोराइडों के समान हैं।

प्लैटिनम सलफाइड—प्लैटिनम-स्पंज या प्लैटिनम का महीन चूर्ण गन्धक के साथ गरम किये जाने पर प्लैटिनम एक-सलफाइड, PtS, देता है। क्लोरोप्लैटिनाइट के क्षारीय विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर भी यह बनता है।

यदि प्लैटिनिक क्लोराइड, $PtCl_4$, के गरम विलयन में हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित किया जाय, तो **प्लैटिनम द्विसलफाइड**, PtS_2, का काला अवक्षेप आवेगा। यह हवा के ऑक्सीजन का शोषण करके ऑक्सि-सलफाइड, PtOS. य H_2O, बन जाता है। द्विसलफाइड क्षार और अम्लों में बहुत ही कम घुलता है।

सलफाइडों को तपाने पर प्लैटिनम धातु रह जाती है, और गन्धक उड़ जाता है।

प्लैटिनम सलफेट, $Pt(SO_4)_2$—प्लैटिनम स्पंज गरम सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड में धीरे धीरे घुल कर प्लैटिनम सलफेट देता है।

अन्य लवण—प्लैटिनम सेलेनियम से संयुक्त होकर **सेलेनाइड**, PtSe; टेल्यूरियम के योग से **टेल्यूराइड**, $PtTe_2$ और फॉसफोरस के साथ कई फॉसफाइडों PtP_2, PtP, Pt_3P_5 का मिश्रण देता है।

प्लैटिनम आर्सेनाइड, $Pt_2 As_3$ प्रकृति में स्पेरिलाइट के रूप में पाया जाता है।

प्लैटिनम क्लोराइड २५०° पर कार्बन एकौक्साइड के साथ संयुक्त होकर कई **कार्बोनील**, $PtCl_2.2CO$; $2PtCl_2.3CO$ और $PtCl_2.CO$ देता है। कार्बन एकौक्साइड और क्लोरीन की तुल्याणुक मात्रायें प्लैटिनम

स्पंज पर २४०° पर प्रवाहित करने पर भी ये कार्बोनिल यौगिक बनते हैं। शुद्ध $PtCl_2.CO$ के रवे पीले होते हैं। इनका द्रवणांक १९५° है। इसका अणु सम्भवतः द्विगुण है जिसकी रचना निम्न प्रकार की है—

$$\begin{matrix} Cl \searrow & & \swarrow Cl \searrow & & \swarrow Cl \\ & Pt & & Pt & \\ Cl \nearrow & & \nwarrow Cl \nearrow & & \nwarrow CO \end{matrix}$$

प्लैटिनम के संकीर्ण यौगिक—प्लैटिनम के अनेक संकीर्ण यौगिक पाये जाते हैं जैसे प्लैटिनो-नाइट्राइट, $K_2Pt(NO_2)_4$ (जो पोटैसियम क्लोरोप्लैटिनाइट और पोटैसियम नाइट्राइट के योग से बनता है।); प्लैटिनोसायनाइड, $K_2Pt(CN)_4$ और बहुत से प्लैटिनैमिन यौगिक।

क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड में बेराइटा जल और हाइड्रोसायनिक ऐसिड छोड़ कर मिश्रण को गरम करें, और फिर गंधक द्विऑक्साइड तब तक प्रवाहित करें, कि विलयन नीरंग हो जाय, तो बेरियम प्लैटिनोसायनाइड $BaPt(CN)_4 . H_2O$, बनता है। बेरियम सलफेट का जो अवक्षेप आता है, उसे छान कर अलग कर देते हैं, और बेरियम प्लैटिनोसायनाइड के मणिभ प्राप्त करते हैं। इसका उपयोग एक्सरश्मि प्रदर्शक दमकने वाले पर्दे बनाने में होता है।

प्लैटिनोसायनाइड बहुधा दो प्रकार के पाये जाते हैं। ये दोनों रेखा-गणितीय समाकृतिक हैं। प्लैटिनम की योजक या सवर्गसंख्या (Coordination number) ६ है अतः प्लैटिनो सायनाइड में ४ सायनाइड मूलों के अतिरिक्त पानी के दो अणु भी संयुक्त माने जा सकते हैं—

$$K_2Pt(CN)_4 \rightleftharpoons 2K^+ + Pt(CN)_4^{--}$$

$$Pt(CN)_4^{--} + 2H_2O \rightleftharpoons Pt[(CN)_4 . 2H_2O]^{--}$$

Cis (अनु-आकृति) Trans (प्रति-आकृति)

यहाँ चित्र में प्लैटिनोसायनाइड की अनु और प्रति दोनों समाकृतियों को व्यक्त किया गया है।

प्लैटिनैमिन (Platinammines)—कोबल्टैमिनों के समान अनेक प्लैटिनैमिन भी ज्ञात हैं। ये दो वर्ग की हैं—एक तो वे जो प्लैटिनस क्लोराइड, $PtCl_2$, से बनी हैं, और दूसरी प्लैटिनक क्लोराइड, $PtCl_4$, से।

संकीर्ण यौगिक	संकीर्ण मूल की संयोज्यता	सूत्र	प्रतिशत क्लोरीन आयनित
१. चतुः एमिनो प्लेटिनस क्लोराइड	२	$[Pt(NH_3)_4]^{++} Cl_2^{--}$	१००
२. क्लोरो त्रिएमिनो–प्लैटिनस क्लोराइड	१	$[Pt(NH_3)_3Cl]^{+} Cl^{-}$	५०
३. द्विक्लोरो-द्विएमिनो–प्लैटिनम	०	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^{\circ}$	०
४. पोटैसियम त्रिक्लोरो–प्लैटिनो एमिन	–१	$K^{+} [Pt(NH_3) Cl_3]^{-}$	०,१K
५. पोटैसियम प्लैटिनोक्लोराइड	–२	$K_2^{++} [PtCl_4]^{--}$	०,२K

इन्हें हम निम्न प्रकार चित्रित करते हैं—

(१) $\left[\begin{matrix} H_3N \\ H_3N \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}\right]^{++} + 2Cl^{-}$ ... क्लोरीन शत प्रतिशत आयनित। विद्युत्-चालकता अत्यधिक। रजत नाइट्रेट से सम्पूर्ण क्लोरीन अवक्षिप्त।

(२) $\left[\begin{matrix} H_3N \\ H_3N \end{matrix} > \quad < \begin{matrix} Cl \\ NH_3 \end{matrix}\right]^{+} + Cl^{-}$ ... क्लोरीन ५०% आयनित। विद्युत् चालकता १ली की अपेक्षा कम। रजत नाइट्रेट से आधा क्लोरीन अवक्षिप्त।

(३) $\left[\begin{matrix} H_3N \\ H_3N \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right]^{\circ}$ ... कुछ भी क्लोरीन नहीं आयनित। विलयन चालक नहीं। रजतनाइट्रेट से अवक्षेप नहीं।

(४) $K^{+} + \left[\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right]^{-}$ दूसरे के समान ही चालक, पर रजत नाइट्रेट से अवक्षेप नहीं।

(५) $2K^{+} + \left[\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right]^{--}$ अत्यधिक चालक। प्लैटिनम और सम्पूर्ण क्लोरीन ऋणआयन का अंश। रजत नाइट्रेट से अवक्षेप नहीं।

प्लैटिनिक क्लोराइड संबंधी एमिन

संकीर्ण यौगिक	संयोज्यता संकीर्ण मूल की	सूत्र	प्रतिशत क्लोरीन आयनित	चालकता μ १०००
१. षडैमिनो प्लैटिनिक क्लोराइड	+४	$[Pt(NH_3)_6]^{++++} + 4Cl^-$	१००	५२३
२. क्लोरो पंच-एमिनो ,,	+३	$[Pt(NH_3)_5Cl]^{+++} + 3Cl^-$	७५	४०४
३. द्विक्लोरो चतुःएमिनो ,,	+२	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{++} + 2Cl^-$	५०	२२९
४. त्रिक्लोरो त्रिएमिनो ,,	+१	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+} + Cl^-$	२५	९७
५. चतुः क्लोरो द्विएमिनो प्लैटिनम	०	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]^{\circ}$	०	०
६. पोटैसियम पंचक्लोरो प्लैटिनो एमिन	−१	$K^+ + [Pt(NH_3)Cl_5]^-$	०,१K+ आयन	१०८
७. पोटैसियम प्लैटिनि-क्लोराइड	−२	$2K^+ + [PtCl_6]^{--}$	०,२K+ आयन	२५६

इन्हें निम्न प्रकार चित्रित करते हैं—

(१) $\left[\begin{array}{l} H_3N \\ H_3N - Pt - NH_3 \\ H_3N \end{array}\begin{array}{l} NH_3 \\ \\ NH_3 \end{array}\right]^{++++} + 4Cl^-$ (२) $\left[\begin{array}{l} H_3N \\ H_3N - Pt - NH_3 \\ H_3N \end{array}\begin{array}{l} NH_3 \\ \\ Cl \end{array}\right]^{+++} + 3Cl^-$

(३) $\left[\begin{array}{l} H_3N \\ H_3N - Pt - NH_3 \\ H_3N \end{array}\begin{array}{l} Cl \\ \\ Cl \end{array}\right]^{++} + 2Cl^-$ (४) $\left[\begin{array}{l} H_3N \\ H_3N - Pt - Cl \\ H_3N \end{array}\begin{array}{l} Cl \\ \\ Cl \end{array}\right]^{+} + Cl^-$

(५) $\left[\begin{array}{l} H_3N \\ H_3N - Pt - Cl \\ Cl \end{array}\begin{array}{l} Cl \\ \\ Cl \end{array}\right]^{\circ}$ (६) $K^+ + \left[\begin{array}{l} H_3N \\ Cl - Pt - Cl \\ Cl \end{array}\begin{array}{l} Cl \\ \\ Cl \end{array}\right]^{-}$

(७) $2K^+ + \left[\begin{array}{l} Cl \\ Cl - Pt - Cl \\ Cl \end{array}\begin{array}{l} Cl \\ \\ Cl \end{array}\right]^{--}$

प्रश्न

१. प्लैटिनम वर्ग की धातुओं की विशेषतायें लिखो।
२. प्लैटिनम धातु अयस्कों में से कैसे तैयार करते हैं?
३. क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड, श्लैष (कोलायडीय) प्लैटिनम, प्लैटिनम स्पंज और प्लैटिनम-श्याम क्या है? इन्हें कैसे तैयार करते हैं?
४. प्लैटिनम धातु के प्रति विष कौन कौन सी चीज़ें हैं? प्लैटिनम के बर्तन कैसे साफ करोगे?
५. प्लैटिनम के प्रमुख यौगिक कैसे तैयार करोगे?
६. प्लैटिनैमिन पर सूक्ष्म टिप्पणी लिखो।
७. ऑसमियम धातु और इसके कुछ यौगिकों का उल्लेख करो।

अध्याय २७

शून्य समूह के तत्त्व

वायु की निष्क्रिय गैसें

[Inert Gases of Atmosphere]

मैंडलीफ के प्रारम्भिक आवर्त्त-संविभाग में कोई शून्य समूह न था। बाद को लॉर्ड रेले (Rayleigh) और सर विलियम रैमज़े (Sir William Ramsay) ने वायुमंडल में से कई ऐसी निष्क्रिय गैसें प्राप्त कीं, जो तत्त्व थीं, और जिन्हें उस समय के संविभाग में कोई स्थान नहीं दिया जा सकता था। रैमज़े का ध्यान तत्काल इस ओर गया कि प्रबल धनात्मक तत्त्व सोडियम, पोटैसियम और प्रबल ऋणात्मक तत्त्व फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोम्मीन आदि के बीच में कोई ऐसा समूह होना चाहिये जिसके तत्त्व न ऋणात्मक हों और न धनात्मक। नये आविष्कृत तत्त्व हीलियम, आर्गन आदि इसी प्रकार के थे जिनकी संयोज्यता न तो धन थी, न ऋण। ये तत्त्व वस्तुतः किसी अन्य तत्त्व से संयुक्त होकर कोई यौगिक न बनाते थे। इस समूह के तत्त्वों की संयोज्यता शून्य मानी जा सकती है। इस आधार पर मैंडलीफ के संविभाग में एक नया समूह सम्मिलित किया गया जिसका नाम "शून्य समूह" पड़ा।

प्रथम समूह और सप्तम समूह की अपेक्षा से शून्य समूह निम्न प्रकार स्थित है—

धनात्मक एक-संयोज्य +१	शून्य समूह ०	ऋणात्मक एक संयोज्य −१
१ हाइड्रोजन १·००८	—	
३ लीथियम ६·६४	२ हीलियम ४·००३	१ हाइड्रोजन
११ सोडियम २३·००	१० नेऑन २०·१८३	९ फ्लोरीन १९·००
१९ पोटैसियम ३९·७०	१८ आर्गन ३९·९४४	१७ क्लोरीन ३५·४५
३७ रुबीडियम ८५·४८	३६ क्रिप्टन ८३·७	३५ ब्रोमीन ७९·९
५५ सीज़ियम १३२·९१	५४ ज़ीनन १३१·३	५३ आयोडीन १२६·९
८७ फ्रान्सियम २२३	८६ निटन (रेडन) २२२	८५ एस्टेटीन २१४

तत्त्वों के परमाणुओं का ऋणाणु-उपक्रम—शून्य समूह के तत्त्वों की यह विशेषता है कि इसकी बाह्यतम परिधि पर पूरे ८ ऋणाणु हैं। बोर और बरी (Bohr and Bury) के सिद्धान्त के अनुसार बाह्यतम परिधि पर कभी १२ से अधिक ऋणाणु नहीं हो सकते। हीलियम तत्त्व में एक ही परिधि है और पहली परिधि पर २ से अधिक परमाणु नहीं हो सकते।

	परिधि	१ K	२ L	३ M	४ N	५ O	६ P
२	हीलियम	२					
१०	नेओन	२	८				
१८	आर्गन	२	८	८			
३६	क्रिप्टन	२	८	१८	८		
५४	ज़ीनन	२	८	१८	१८	८	
८६	निटन	२	८	१८	३२	१८	८

प्रत्येक परिधि के सब ऋणाणु एक स्थिति में नहीं होते। किसी भी परिधि के पहले दो ऋणाणु s स्थिति में कहे जाते हैं, इनके आगे के ६ ऋणाणु p स्थिति में होते हैं, फिर और आगे के १० ऋणाणु d- स्थिति में और शेष आगे के १४ ऋणाणु f- स्थिति में कहे जाते हैं। इस आधार पर इन तत्त्वों का ऋणाणु उपक्रम निम्न प्रकार चित्रित किया जा सकता है।

२—हीलियम (He)—$१s^{२}$.

१०—नेओन (Ne)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$.

१८—आर्गन (A)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$.

३६—क्रिप्टन (Kr)—$१s^{२}$. $२s^{२}$.$२p^{६}$.$३s^{२}$.$३p^{६}$.$३d^{१०}$. $४s^{२}$.$४p^{६}$.

५४—ज़ीनन (Xe)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$. $३d^{१०}$. $४s^{२}$. $४p^{६}$.$४d^{१०}$. $५s^{२}$. $५p^{६}$.

८६—रेडन (Rn)—$१s^{२}$. $२s^{२}$. $२p^{६}$. $३s^{२}$. $३p^{६}$. $३d^{१०}$. $४s^{२}$. $४p^{६}$. $४d^{१०}$. $४f^{१४}$. $५s^{२}$. $५p^{६}$. $५d^{१०}$. $६s^{२}$.$६p^{६}$

अन्तिम परिधि के ऋणाणु ही संयोज्यता प्रदर्शित करते हैं। अन्तिम परिधि की संतृप्तता ८-ऋणाणुओं के ग्रहण कर लेने पर हो जाती है, अतः इन तत्त्वों में ऐसी पूर्णता प्राप्त हो गयी है, कि ये किसी भी अन्य तत्त्व के साथ-यौगिक नहीं बना पाते। इसी भाव को दूसरे शब्दों में इस प्रकार प्रकट किया

जा सकता है कि इन तत्त्वों की संयोज्यता "शून्य" है। इसीलिये तत्त्वों के इस समूह को "शून्य समूह" कहते हैं।

शून्य समूह के तत्त्वों के भौतिक गुण— नीचे की सारणी में शून्य समूह के इन तत्त्वों के भौतिक गुण दिये जाते हैं—

परमाणु संख्या	तत्त्व	संकेत	परमाणु भार	सामान्य घनत्व	द्रवणांक	क्वथनांक	चरम तापक्रम	$स_द/स_अ$ = गामा
२	हीलियम	He	४·००	०·१७८६	–२७२°	–२६८·८३°	-२६७·६°	१·६५२
१०	नेओन	Ne	२०·२	०·६००२	–२४८·५२°	–२४५·६२°	-२२८·७०	१·६४२
१८	आर्गन	A	३९·८	१·७८१८	–१८९·६°	–१८५·८४°	-१२२·४०	१·६५
३६	क्रिप्टन	Kr	८२·९२	३·७०८	-१५७°	–१५१·७°	–६२°	१·६८६
५४	ज़ीनन	Xe	१३०·२	५·८५१	-१११·५°	–१०६·६°	+१६·६°	१·६६६
८६	रेडन (निटन)	Rn (Nt)	२२२·४	९·९७	–७१°	–६२°	+१०४·५°	—

शून्य समूह की गैसें एक-परमाणुक हैं—हाइड्रोजन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, क्लोरीन आदि गैस-तत्त्वों के प्रत्येक अणु में तत्त्व के दो परमाणु है। इन्हें द्विपरमाणुक गैस कहते हैं। अतः इनका अणुभार परमाणुभार का दुगुना है। इनके अणुओं को H_2, N_2, O_2, Cl_2 आदि लिखते हैं।

हीलियम, नेओन, आर्गन आदि गैसें इस बात में भिन्न हैं। इनके एक अणु में एक ही परमाणु है। अतः इनका परमाणुभार और अणुभार अलग अलग नहीं हैं।

कोई गैस एक-परमाणुक है, द्विपरमाणुक या बहु-परमाणुक, इसका पता स्थिर दाब पर आपेक्षिक ताप ($स_द$) और स्थिर आयतन पर आपेक्षिक ताप ($स_अ$) के अनुपात से ($स_द/स_अ$) से चल जाता है।

गैसों के गत्यर्थक सिद्धान्त के आधार पर

$$दाब \times आयतन = द \times अ = \frac{2}{3} \text{ गत्यर्थक शक्ति} = र\, ता \quad (र = \text{गैस स्थिरांक})$$

= २ केलॉरी प्रतिग्राम अणु। ता = परम तापक्रम

$$\text{गत्यर्थक शक्ति} = \frac{3}{2}\, र\, ता$$

∴ स्थिर आयतन पर आपेक्षिक ताप $=\frac{\text{गत्यर्थक शक्ति}}{\text{ता}}=\frac{३}{२}\times२$ केलॉरी
$=३$ केलॉरी

स्थिर दाब और स्थिर आयतन के आपेक्षिक तापों, $स_{द}$ और $स_{अ}$ में अन्तर केवल उतनी शक्ति का है, जो गैस को द दाब पर $अ_{१}$ आयतन से $अ_{२}$ आयतन में प्रसरित करने के लिये चाहिये। यदि स्थिर दाब द हो और गैस का $ता_{१}$ तापक्रम पर आयतन $अ_{१}$ और $ता_{२}$ पर आयतन $अ_{२}$ हो तो, प्रसार में उत्पन्न शक्ति के लिये—

$$\text{शक्ति} = द\,अ_{२} - द\,अ_{१} = र\,ता_{२} - र\,ता_{१}$$

$$\therefore द\,(अ_{२} - अ_{१}) = र\,(ता_{२} - त_{१})$$

∴ आपेक्षिक तापों का अन्तर, $स_{द} - स_{अ} = \frac{\text{शक्ति}}{\text{तापक्रम-वृद्धि}} = \frac{र(ता_{२} - त_{१})}{ता_{२} - त_{१}}$
$= र = २$ केलॉरी।

अब क्योंकि $स_{अ} = ३$ केलॉरी

और $स_{द} - स_{अ} = २$ केलॉरी

∴ $स_{द} = २ + ३ = ५$ केलॉरी।

$$\therefore \frac{स_{द}}{स_{अ}} = \frac{\text{स्थिर दाब पर आपेक्षिक ताप}}{\text{स्थिर आयतन पर आपेक्षिक ताप}} = \frac{५}{३} = १\text{·}६६.$$

इस प्रकार आदर्श एक-परमाणुक गैस में $स_{द} / स_{अ} = १\text{·}६६$ हुआ करता है।

यदि गैस एक-परमाणुक नहीं है, तो गैसों को जो ताप दिया जाता है उसके कुछ अंश का उपयोग गैस के परमाणुओं की परस्पर-दूरियों को बदलने में, एवं उनकी सापेक्ष भ्रमणशीलता में अन्तर लाने में, हो जायगा, इसलिये $स_{द}$ केवल ५ केलॉरी न रहेगा और न $स_{अ}$ केवल ३ केलॉरी। मान लीजिये कि यह अन्तर दोनों में 'श' केलॉरी हो गया। तो

$$\frac{स_{द}}{स_{अ}} = \frac{५ + श}{३ + श} = १\text{·}६६ \text{ से कम कोई मात्रा।}$$

यह देखा गया है द्विपरमाणुक गैसों के लिये श = २ केलॉरी,

अतः $\frac{स_द}{स_अ} = \frac{५+२}{३+२} = \frac{७}{५} = १\text{·}४$

और त्रिपरमाणुक गैसों के लिये श = ४ केलॉरी;

अतः $\frac{स_द}{स_अ} = \frac{५+४}{३+४} = \frac{६}{७} = १\text{·}३$

अतः यदि हम किसी विधि से किसी गैस के लिये $स_द / स_अ$ = गामा निष्पत्ति निकाल लें, तो हम जान सकते हैं कि गैस एक-परमाणुक है या बहुपरमाणुक,

ध्वनि के वेग के आधार पर गामा $\left(= \frac{स_द}{स_अ}\right)$ का मान निकालना—यदि गैस में ध्वनि का वेग, व, हो तो

$$व = \sqrt{गामा \frac{द}{घ}} \qquad \dots (१)$$

द गैस का दाब है, घ = घनत्व, और गामा = $\frac{स_द}{स_अ}$

कुण्ड (Kundt) की नली में गैस भर के लाइकोपोडियम चूर्ण का प्रयोग करके हम आसानी से ध्वनि का वेग निकाल सकते हैं। अतः इसके आधार पर गामा का मान मालूम हो सकता है। समीकरण (१) से—

$$गामा = \frac{व^2 . घ}{द}$$

यदि गामा का मान १·६६ के निकट हो, तो हम समझ सकते हैं कि गैस एकपरमाणुक है, यदि १·४ के निकट हो तो द्विपरमाणुक, और १·३ के निकट हो तो त्रिपरमाणुक और इससे भी कम हो तो बहुपरमाणुक है।

ऊपर दी गयी सारणी में हीलियम, नेऑन, आर्गन, क्रिप्टन, ज़ीनन इन सब गैसों के लिये गामा = $\frac{स_द}{स_अ}$ का मान १·६५ और १·६८ के बीच में है।

अतः यह स्पष्ट है कि ये गैसें एकपरमाणुक हैं।

तुलना के लिये कुछ गैसों के गामा के मान नीचे दिये जाते हैं (१५° पर)—

एकपरमाणुक	द्विपरमाणुक	त्रिपरमाणुक	बहुपरमाणुक
हीलियम १·६५२	O_2 १·३९६	CO_2 १·३०२	NH_3 १·३१
आर्गन १·६५	N_2 १·४०५	N_2O १·३००	C_2H_4 १·२५
क्रिप्टन १·६६	H_2 १·४०८	H_2S १·३४	
	HCl १·४००	H_2O १·३०६	

क्या शून्य समूह के तत्त्वों के यौगिक कोई नहीं बनते ?—साधारण दृष्टि से तो ठीक है कि शून्य समूह के तत्त्वों की संयोज्यता शून्य है, अतः न तो यह धातुओं के से यौगिक देंगे, और न अधातुओं के से। पर जिस तरह से संयोज्य शक्ति का पूरा उपयोग होने के अनन्तर भी कैलसियम क्लोराइड, $CaCl_2$, या बेरियम क्लोराइड, या ताम्र सलफेट कई प्रकार के हाइड्रेट, $CaCl_2 . 6H_2O$, $BaCl_2 . 2H_2O$, $CuSO_4 . 5H_2O$ आदि, देते हैं उसी प्रकार के हाइड्रेट क्या हीलियम, आर्गन आदि गैसें दे सकती हैं ?

यह ठीक है कि विद्युत् संयोज्य या सहसंयोज्य यौगिक इन निष्क्रिय गैसों के नहीं बनाये जा सकते, पर इनकी निष्क्रियता इतनी अधिक नहीं है जितनी समझी जाती है, इनमें से कई गैसें पानी के अणुओं के साथ हाइड्रेट ($6H_2O$) बनाती हैं। नीचे तापक्रमों पर यदि इन गैसों के वातावरण में कुछ पानी की भाप प्रविष्ट करा दी जाय तो ये हाइड्रेट बनते हैं। कई हाइड्रेट ठोस पाये गये हैं। इनके विभाजन तापक्रम निम्न प्रकार हैं—

आर्गन हाइड्रेट	$A . 6H_2O$	−२८·८°
क्रिप्टन हाइड्रेट	$Kr . 6H_2O$	−३९·२°
ज़ीनन हाइड्रेट	$Xe . 6H_2O$	−०°

ज़ीनन हाइड्रेट तो २३·५ वायुमंडल दाब पर +२३·५° तक स्थायी है।

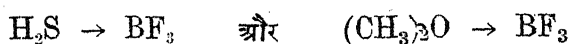
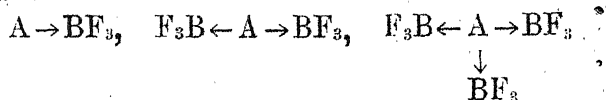
ऋणाणु-प्रहार (electron bombardment) द्वारा अथवा विद्युत् विसर्ग द्वारा हीलियम को पारे, आयोडीन, गन्धक और फॉसफोरस के साथ संयुक्त कराने का प्रयत्न किया गया है, और कहा जाता है कि इनके हीलाइड (helide) बन सके हैं। हीलियम के वातावरण में टंग्सटन के विद्युत् विभाजन से बूमर (Boomer) ने एक टंग्सटन हीलाइड, WHe_2, प्राप्त किया, और इसी प्रकार मैनले (Manley) ने पारे के हीलाइड, HgHe, और $HgHe_{10}$, प्राप्त किये। पर संभवतः ये निश्चित यौगिक नहीं हैं। केवल पारे के पृष्ठ पर शोषित हीलियम पदार्थ ही हों। मौरिसन

(Morrison) को बिसमथ हीलाइड भी मिला। मास-स्पेक्ट्रोग्राफि से हाइड्रोजन हीलाइड HeH^+ और HeH_2^+ की संभावना भी प्रकट हुई।

बूथ और विलसन (Booth and Wilson) ने १९३५ में बोरन त्रिक्लोराइड-आर्गन यौगिक का अध्ययन कला-नियम के अनुसार किया। बोरन त्रिक्लोराइड कई ऐसे आणविक यौगिक बनाता है जिसमें बोरन परमाणु ग्राहक (acceptor) का काम करता है और दूसरे किसी यौगिक का कोई परमाणु ऋणाणु के दायक (donor) का काम करता है। इस प्रकार बोरन त्रिक्लोराइड के हाइड्रोजन सलफाइड और द्विमेथिल ईथर के साथ निम्न यौगिक बनते हैं—

$$H_2S \rightarrow BF_3 \quad \text{और} \quad (CH_3)_2O \rightarrow BF_3$$

बूथ और विलसन ने आर्गन-और बोरन त्रिक्लोराइड के योग से भी ऐसे ही यौगिक प्राप्त किये।

$$A \rightarrow BF_3, \quad F_3B \leftarrow A \rightarrow BF_3, \quad F_3B \leftarrow \underset{\displaystyle BF_3}{\underset{\downarrow}{A}} \rightarrow BF_3$$

कुछ वर्ष हुए (१९४०) निकिटिन (Nickitin) ने ज़ीनन और फीनोल का एक यौगिक $He.\ 2C_6H_5OH$ तैयार किया।

निष्क्रिय गैसों की खोज का इतिहास—बहुत दिनों से साधारणतः यह माना जाता रहा है कि वायुमंडल की हवा में नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, कार्बन द्विऑक्साइड, पानी की भाप, और सूक्ष्मांशों में नाइट्रोजन के ऑक्साइड सड़न से पैदा हुई अमोनिया और धूल के कण होते हैं।

कैवेंडिश का प्रयोग—सन् १७८५ में कैवेण्डिश (Cavendish) ने प्रयोगों द्वारा यह सिद्ध करने का प्रयत्न किया कि वायुमंडल के किसी स्थान से भी नाइट्रोजन क्यों न प्राप्त किया जाय, वह सदा एक-सा ही होगा। इन प्रयोगों में उसने यह देखा कि यदि वायु के समस्त नाइट्रोजन को ऑक्सीजन के साथ बिजली की चिनगारी द्वारा संयुक्त करा दिया जाय, और नाइट्रोजन ऑक्साइड गैसों को पोटैसियम पंचसलफाइड अथवा कॉस्टिक पोटाश के ऊपर शोषित करा लिया जाय, तो सदा हवा का कुछ अंश (छोटा सा बुलबुला) रह जाता है। उसने कई बार प्रयोग किये, पर सदा उसे संपूर्ण हवा का १/१२० वाँ भाग ऐसा मिला जो किसी भी पदार्थ से संयुक्त नहीं होता। इस संबंध में कैवेण्डिश ने निम्न शब्द लिखे—

"हमारे वायुमंडल की फ्लोजिस्टिकेटित हवा का यदि कोई अंश ऐसा

है, जो इसके शेष अंश से भिन्न है, और जो नाइट्रस ऐसिड में परिणत नहीं किया जा सकता, तो निस्संदेह हम यह कह सकते हैं कि यह अंश पूर्ण के $\frac{1}{120}$ वें भाग से अधिक नहीं है।" (फ्लोजिस्टिकेटित हवा का नाम आजकल नाइट्रोजन है)।

कैवेण्डिश के इन वाक्यों के महत्त्व की ओर लोगों ने १०० वर्ष तक ध्यान न दिया। उन्होंने यह जानने का प्रयत्न नहीं किया कि यह $\frac{1}{120}$ वाँ भाग है क्या!

लार्ड रेले के प्रयोग—सन् १८९४ की बात है कि लार्ड रेले ने नाइट्रोजन के घनत्व को यथार्थता से मापने का प्रयत्न किया। उसके प्रयोगों में त्रुटि ०·०१ प्रतिशत से अधिक नहीं हो सकती थी। उसने कई स्थानों के वायुमंडल के नाइट्रोजनों को लिया और घनत्व निकाले। उसने विभिन्न रासायनिक विधियों से नाइट्रोजन तैयार किये, (नाइट्रोजन के ऑक्साइडों से या अमोनिया से)। उसने यह देखा कि हवा से प्राप्त नाइट्रोजन के घनत्व में और रासायनिक विधि से प्राप्त नाइट्रोजन के घनत्व में ०·४७ प्रतिशत का अन्तर है। हवा का नाइट्रोजन कुछ अधिक भारी है।

निम्न अंकों से लार्ड रेले के प्रयोगों पुष्टि होती है। काँच के एक गोले में नाइट्रोजन की तौल निम्न प्रकार निकली—

नाइट्रिक ऑक्साइड से प्राप्त नाइट्रोजन...	२·३०००८	ग्राम
नाइट्रस ऑक्साइड से प्राप्त नाइट्रोजन...	२·२९९०४	,,
अमोनियम नाइट्राइट से प्राप्त नाइट्रोजन...	२·२९८६९	,,
औसत...	२·२९९२७	,,
वायुमंडल से प्राप्त नाइट्रोजन	२·३१०१६	,,
दोनों में अन्तर...	०·०१०८९	,,
प्रतिशत अन्तर...	०·४७%	,,

लार्ड रेले को जब यह निश्चय हो गया कि यह ०·४७% का अन्तर प्रयोग की त्रुटि का अन्तर नहीं हो सकता, तो उसका ध्यान कैवेण्डिश के उस प्रयोग की ओर गया जिसका उल्लेख ऊपर किया गया है। रेले ने कैवेण्डिश का प्रयोग दोहराया। उसने हवा को कास्टिक पोटाश विलयन में प्रवाहित किया, इस प्रकार कार्बन द्विऑक्साइड गैस अलग हो गयी। फिर हवा को फॉसफोरस पंचौक्साइड पर प्रवाहित करके शुष्क किया। फिर इसके नाइट्रोजन और ऑक्साइड को रक्त तप्त ताँबे और मैगनीशियम के ऊपर प्रवाहित करके अलग किया—

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$
$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

इस प्रकार रैले को थोड़ी सी नयी गैस मिली। यह गैस ऐसी थी जो न तो तप्त धातुओं से शोषित होती थी, न यह ताम्र ऑक्साइड, कॉस्टिक पोटाश, पोटैसियम परमैंगनेट, सोडियम परौक्साइड, फॉसफ़ोरस आदि के साथ प्रतिक्रिया करती थी। विद्युत् चाप का भी इस पर प्रभाव नहीं पड़ा। रैले ने इसके स्पैक्ट्रम (रश्मिचित्र) की परीक्षा की। यह स्पैक्ट्रम नाइट्रोजन के स्पैक्ट्रम से भिन्न निकला।

रैले के इन प्रयोगों में विलियम रैमज़े (William Ramsay) ने सहयोग दिया। इस नयी गैस की निष्क्रियता देख कर रैमज़े ने १८६४-६५ में इस गैस का नाम आर्गन रक्खा क्योंकि ग्रीक भाषा में इस शब्द का अर्थ आलसी या निष्क्रिय है। रैमजे ने इसी नयी गैस का वाष्प घनत्व निकाला— यह २० के लगभग था। अतः उसने इस गैस का अणुभार ४० के निकट समझा। नाइट्रोजन और ऑक्सीजन की अपेक्षा यह अणुभार ऊँचा है, और इसी लिये रैले को हवा में से प्राप्त नाइट्रोजन रासायनिक नाइट्रोजन से कुछ अधिक भारी मिला था।

हीलियम की खोज—इधर रैमजे और रैले को आर्गन नामक एक नये तत्त्व का पता चला, उधर दूसरी ओर कई स्रोतों से एक नये तत्त्व के अस्तित्व की संभावना प्रकट होने लगी।

(क) १८ अगस्त, १८६८, की घटना है कि भारतवर्ष में पूर्ण सूर्य्य ग्रहण पड़ा। इस सूर्य्य से वर्ण मंडल के रश्मिचित्र (स्पैक्ट्रम) की अच्छी तरह परीक्षा की गयी। यह देखा गया कि रश्मिचित्र में एक नयी पीली रेखा है, जो सोडियम की परिचित रेखाओं, D_1 और D_2, से भिन्न है। जानसेन (Janssen) ने इस रेखा का नाम D_3 रक्खा। यह रेखा पृथ्वी पर प्राप्त किसी भी तत्त्व से सम्बन्धित नहीं की जा सकती थी, इस आधार पर फ्रैंकलैंड (Frankland) और लॉकयर (Lockyer) ने यह प्रस्ताव किया कि यह किसी एक ऐसे तत्त्व के कारण है, जो पृथ्वी पर तो नहीं है, पर सूर्य में अवश्य है। इन व्यक्तियों ने इसका नाम हीलियम रक्खा क्योंकि ग्रीक भाषा में हीलिओस शब्द का अर्थ सूर्य्य है।

(ख) आर्गन की खोज के अनन्तर, रैमज़े की यह इच्छा हुई कि पता चले कि आर्गन हवा में ही है, या और कहीं से भी मिल सकता है। उसका ऐसा

विचार था कि संभवतः यह कुछ खनिजों में भी हो। सन् १८६४ में मायर्स (Miers) ने उसे सलाह रेडियोऐक्टिव क्षेत्र से प्राप्त यूरेनाइट या क्लीवाइट खनिजों की परीक्षा करने की दी। ये खनिज गरम किये जाने पर एक गैस देते रहे हैं जिसे हिल्लेब्राण्ड (Hillebrand) ने १८८८ में नाइट्रोजन समझा था। यह गैस नाइट्रोजन के समान ही निष्क्रिय थी। आश्चर्य की बात यह है, कि हिल्लेब्राण्ड के एक सहयोगी ने यह प्रस्ताव भी किया था कि संभवतः यह गैस कोई नया पदार्थ हो पर किसी ने उसके प्रस्ताव को महत्व न दिया। यदि हिल्लेब्राण्ड अपने सहयोगी की बात मान लेता, तो उसे एक नये तत्त्व के आविष्कार का श्रेय मिल जाता।

अस्तु, रैमज़े और ट्रैवर्स (Travers) ने क्लीवाइट खनिज की परीक्षा आरंभ की। उन्होंने खनिज को शून्य में अकेले गरम किया। अन्य प्रयोगों में उन्होंने इसी खनिज को हलके सलफ्यूरिक ऐसिड के साथ भी गरम किया। दोनों प्रकार से ही जो गैस मिली, उसका २० प्रतिशत अंश उन्होंने कॉस्टिक पोटाश

चित्र १३६—सर विलियम रैमज़े

के विलयन के ऊपर विद्युत् चिनगारी वाली विधि से दूर कर दिया। शेष जो गैस मिली, उसकी परीक्षा आरंभ हुई। ये वे दिन थे जब विलियम क्रूक्स (Crookes) ने अपने स्पेक्ट्रोस्कोप नामक यंत्र को पूर्ण किया था। क्रूक्स रश्मिचित्र के विश्लेषण में विशेषज्ञ माना जाता था। रैमज़े और ट्रैवर्स ने इस अवशिष्ट गैस को क्रूक्स के पास परीक्षण के लिये भेजा। क्रूक्स ने यह देखा कि इस गैस के रश्मिचित्र में अन्य कुछ रेखाओं के साथ साथ एक वह भी D_3 रेखा है, जिसे जानसन ने सूर्य्य के वर्णमण्डल में पाया था।

रैमज़े ने इस गैस का वाष्पघनत्व निकाला जो १·६६ के लगभग निकला, जिसके आधार पर अणुभार ४ के निकट मालूम हुआ। सन् १८६७ में रैमज़े और ट्रैवर्स ने आंशिक अभिसारण विधि (diffusion) से इस नयी गैस से हलका भाग पृथक् करने में सफलता पायी थी। और उसने यह भी देखा कि अधिक प्रयत्न करने पर भी यह शेष हलका भाग विभिन्न अंशों में पृथक् नहीं किया जा सकता। जो थोड़ा भारी भाग आरंभ में मिला था, वह आर्गन का था।

इस प्रकार रैमज़े और ट्रैवर्स ने यह सिद्ध कर दिया कि क्लीवाइट खनिज में से निकलने वाली गैसों में से एक गैस वही है, जो सूर्य्य के वर्णमंडल में थी, और यह गैस इतनी हलकी है, कि इसका अणुभार ४ है। क्लीवाइट की इस गैस का नाम भी हीलियम रक्खा गया। रैमज़े ने अपने आविष्कार की प्रथम सार्वजनिक घोषणा २७ मार्च १८६५ को वृटिश कैमिकल सोसायइटी के वार्षिक अधिवेशन में की।

क्लीवाइट (Clevite) से प्राप्त गैस के रश्मिचित्र में वे सब रेखायें मिलीं (१) जो आर्गन में थीं, (२) एक वह पीली रेखा मिली जो सोडियम की D_1 और D_2 से भिन्न थी, और जानसन की D_3 रेखा से मिलती जुलती थी; (३) कुछ अन्य रेखायें भी थीं जिनमें से एक हरित-नील भाग में बहुत अच्छी तरह से स्पष्ट थी।

वायुमंडल से प्राप्त आर्गन में क्लीवाइट से प्राप्त आर्गन रेखाओं के अतिरिक्त कासनी-भाग में तीन रेखायें और थीं। ये रेखायें क्लीवाइट वाली गैस के रश्मिचित्र में या तो थी ही नहीं, या बहुत हलकी सी थीं। इससे रैमज़े ने अनुमान किया कि हवा में आर्गन के साथ कुछ अन्य गैसें भी बहुत सूक्ष्म अंश में विद्यमान हैं।

अन्य गैसों की खोज का इतिहास—हीलियम और आर्गन की खोज के अनन्तर यह प्रश्न उठा कि मैंडलीफ के आवर्त संविभाग में इन्हें कहां स्थान दिया जाय । सन् १८९६ में जूलियट थॉमसन (Juliot Thomson) ने प्रस्ताव किया कि इनके लिये एक नया शून्य समूह बनाना चाहिये। उसकी ऐसी धारणा थी कि शून्य समूह में ६ तत्त्व होंगे जिनके परमाणुभार ४, २०, ३६, ८४, १३२ और २१२ के निकट होने चाहिये ।

रैमज़े और ट्रैवर्स को आर्गन और हीलियम दोनों ही हवा में मिले, अतः उन्हें यह भी विश्वास हो चला कि हवा में ही शेष चारों तत्त्व भी मिलेंगे।

उन्होंने १८ लीटर के करीब आर्गन तैयार किया, और इसे उन्होंने द्रव-वायु की सहायता से द्रवीभूत किया । उन्हें यह विश्वास था कि इस द्रव आर्गन में ही शेष तत्त्व होने चाहिये। द्रव आर्गन का विभिन्न दाबों के भीतर आंशिक वाष्पीकरण किया गया । सन् १८९८ में उन्होंने आर्गन में से दूसरा तत्त्व पृथक् किया । नवीन होने के कारण उन्होंने इसका नाम नेओन रक्खा । इसका रश्मिचित्र भी लिया जो आर्गन के रश्मिचित्र से भिन्न था । इसका वाष्पघनत्व १०·१ था, अतः अणुभार २०·२ के निकट हुआ ।

ऊपर जैसा कहा जा चुका है, रैमज़े ने ध्वनि वेग के आधार पर यह निश्चित कर दिया कि ये गैसें एक-परमाणुक हैं। अतः इनके परमाणुभार भी ४ (हीलियम), ४० (आर्गन) और २०·२ (नेओन) के लगभग हुए ।

तीन तत्त्वों के अन्वेषणों से प्रोत्साहित होकर रैमज़े और उसके सहयोगियों ने शेष तत्त्वों के लिए प्रयास आरंभ किया । अबकी उन्होंने बहुत ही द्रव वायु (३० लीटर) का आंशिक वाष्पीकरण किया । बड़े परिश्रम के अनन्तर उन्हें एक तत्त्व और मिला । इसका रश्मिचित्र पहले की गैसों के रश्मिचित्र से भिन्न था । इसका नाम उसने क्रिप्टन रक्खा (क्रिप्टोस का अर्थ छिपा हुआ)। इसका परमाणुभार ८३ के निकट निकला । द्रव वायु में से ही एक दूसरा तत्त्व ज़ीनन मिला । ज़ीनन शब्द का अर्थ "अपरिचित" है। इसका परमाणुभार १३० के निकट मिला । इस प्रकार सन् १८९४ से १८९८ के बीच में सर विलियम रैमज़े की प्रखर कुशलता के प्रमाण-स्वरूप पूरा एक समूह का समूह आविष्कृत हो गया ।

निष्क्रिय गैसों का पृथक्करण—निष्क्रिय गैसें या तो वायुमंडल में से

प्राप्त की जाती हैं, या खनिजों में से। वायुमंडल में इन गैसों का अनुपात निम्न प्रकार है—

आर्गन	१ भाग	१०७ भाग हवा में
नेऑन	१ भाग	५५,००० ,, ,,
हीलियम	१ भाग	१८५,००० ,, ,,
क्रिप्टन	१ भाग	२००,००० ,, ,,
ज़ीनन	१ भाग	१७,०००,००० ,, ,,

ऐसे खनिजों में से जिनके पास रेडियमधर्मा तत्त्व हों, हीलियम गैस बहुधा निकला करती है। रेडियमधर्मा खनिज स्वतः विभाजित होकर ऐलफा कण (जो आवेशयुक्त हीलियम कण हैं), बीटा-कण (ऋणाणु) और गामा रश्मियें दिया करते हैं। ऐलफा कणों का आवेश विसर्ग होने पर ये हीलियम गैस में परिणत हो जाते हैं। यह हीलियम गैस खनिजों के छिद्रों में घुसी रहती है। क्लीवाइट, थोरियेनाइट, और ब्रोगेराइट के समान खनिजों में हीलियम गैस काफी पायी जाती है। हमारे देश के ट्रावनकोर राज्य के वायुमंडल में जहाँ मोनेज़ाइट खनिज पाया जाता है, हीलियम की अच्छी मात्रा है। हीलियम के साथ साथ आर्गन और नाइट्रोजन गैस भी खनिजों में प्रविष्ट पायी गयी हैं।

वायुमंडल से निष्क्रिय गैसों को पृथक् करने की जितनी भी विधियाँ हैं। वे दो समूहों में विभक्त की जा सकती हैं। एक तो वे जिनमें रासायनिक विधियों से वायु का नाइट्रोजन, ऑक्सीजन आदि अलग किया जाता है। दूसरी वे जिनमें द्रव वायु का उपयोग करते हैं।

हम यहाँ पहले रासायनिक विधियों का उल्लेख करेंगे।

(१) रैले और रैमज़े की प्रारम्भिक विधि—इस विधि में हवा में से पहले कार्बन द्विऑक्साइड अलग करते हैं। यह काम हवा को तप्त सोडा-लाइम पर प्रवाहित कर के और फिर कॉस्टिक पोटाश के विलयन प्रवाहित करके किया जाता है। इसके बाद शेष हवा को फॉस्फोरस पंचौक्साइड पर प्रवाहित करते हैं जिससे यह पूर्णतः शुष्क हो जाय। अब इस शुष्क हवा को रक्ततप्त ताँबे पर प्रवाहित करते हैं। ताँबा हवा का सम्पूर्ण ऑक्सीजन ले लेता है—

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

अब जो शेष नाइट्रोजन बचा उसे रक्ततप्त मेगनीशियम पर प्रवाहित करके दूर करते हैं। प्रतिक्रिया में मेगनीशियम नाइट्राइड, MgN_2, बनता है—

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

अब जो हवा बची उसे फिर ताँबे और मेगनीशियम पर होकर प्रवाहित करते हैं। कई बार ऐसा करने पर हवा का थोड़ा सा अंश बच रहता है, जो अधिकांश आर्गन है। इसमें कुछ अंश और निष्क्रिय गैसों के भी हैं।

चित्र १३७—आर्गन बनाने की रैमज़े-विधि

(२) रैले और रैमज़े की दूसरी विधि—यह विधि कैवेण्डिश की

चित्र १३८—रैले विधि

विधि का परिष्कृत रूप है। चित्र में जैसा प्रदर्शित किया है, वैसा एक बड़ा काँच का गोला (५० लीटर का) लिया जाता है। इस गोले में कॉस्टिक सोडा विलयन के प्रवाहित किये जाने का विधान है, और प्लैटिनम के दो भारी विद्युत्-द्वार भी इसमें लगे होते हैं। आवेश वेष्ठन से २,००० वोल्ट पर विद्युत् विसर्ग प्रवाहित करते हैं। गोले में ११ भाग ऑक्सीजन और ६ भाग हवा इस अनुपात से हवा और ऑक्सीजन का मिश्रण लेते हैं। विद्युत् विसर्ग के प्रवाह पर हवा का नाइट्रोजन मिश्रण के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर नाइट्रिक ऑक्साइड, NO, बनाता है। यह ऑक्साइड कॉस्टिक सोडा के फ़ुहार द्वारा घोल लिया जाता है।

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

यदि गोले के भीतर कुछ ऑक्सीजन बच रहा हो, तो उसे अलग करने के लिए अब पायरोगैलोल विलयन प्रविष्ट कराते हैं। यह ऑक्सीजन के समस्त शेषांश का शोषण कर लेता है।

इस विधि से निष्क्रिय गैसों का अच्छा मिश्रण प्राप्त होता है। इस मिश्रण में अधिकांश तो आर्गन होता है, और सूक्ष्मांश अन्य निष्क्रिय गैसों के। इस मिश्रण को द्रवीभूत कर लेते हैं। द्रव के आंशिक वाष्पीकरण द्वारा सब गैसें पृथक् की जा सकती हैं।

(३) फिशर (Fisher) और रिंज (Ringe) एवं क्रोमेलिन (Crommelin) ने बृहत् मात्रा में आर्गन प्राप्त करने के लिये मेगनीशियम

के स्थान में कैलसियम कार्बाइड का उपयोग किया। बेरियम कार्बाइड कैलसियम कार्बाइड की अपेक्षा और अच्छा है। लोहे के एक भभके में कैलसियम कार्बाइड और १० प्रतिशत कैलसियम क्लोराइड का मिश्रण तपा कर ८१०° पर रक्खा जाता है। इस पर से जब हवा प्रवाहित करते हैं, तो कार्बाइड सायनेमाइड में परिणत हो जाता है —

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

प्रतिक्रिया में जो कार्बन बनता है, वह हवा के ऑक्सीजन से संयुक्त होकर कार्बन एकौक्साइड या द्विऑक्साइड बन जाता है—

$$C + O_2 = CO_2$$

$$2C + O_2 = 2CO$$

कैलसियम कार्बाइड और कार्बन द्विऑक्साइड के योग से कुछ कैलसियम कार्बोनेट भी बन जाता है—

$$2CaC_2 + 3CO_2 = 2CaCO_3 + 5CO$$

हवा को अब रक्ततप्त ताम्र ऑक्साइड पर प्रवाहित करते हैं, जिससे कार्बन एकौक्साइड द्विऑक्साइड में परिणत हो जाय। यह द्विऑक्साइड फिर कॉस्टिक पोटाश के विलयन में शोषित कर लिया जाता है—

$$CO + CuO = Cu + CO_2$$

$$CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

पानी की वाष्पें फिर सान्द्र सलफ्यूरिक ऐसिड के ऊपर प्रवाहित करके दूर कर दी जाती हैं। इस विधि से लगभग दो दिन में ११ लीटर आर्गन गैस तैयार हो जाती है।

डीवार की विधि से निष्क्रिय गैसें पृथक् करना—हवा से जो निष्क्रिय गैसों का मिश्रण उपर्युक्त विधियों से प्राप्त होता है, उसमें हीलियम, नेऑन, आर्गन, क्रिप्टन, और ज़ीनन पाँचों गैसें होती हैं। इन्हें अलग अलग करने के लिये डीवार (Dewar) ने नारियल के कोयले का उपयोग किया। यह कोयला भिन्न भिन्न तापक्रमों पर कुछ गैसों का तो शोषण करता है, पर कुछ गैसों का नहीं।

इस काम के लिए एक गोले में नारियल का कोयला लेते हैं। गैसाशय

चित्र १३६— कोयला शोषण

(Gasholder) से गैस का मिश्रण इस गोले में भरते हैं। इस गोले को अब शीत-कुण्डी (शीतोष्मक) में रखते हैं। यहाँ यह निश्चित तापक्रम पर आधे घंटे तक रक्खा जाता है। गैस मिश्रण के कुछ अंश को कोयला सोख लेता है। शेष अंश को टॉपलर-पम्प द्वारा खींच कर बाहर निकाल कर दूसरे गैसाशय में भर लेते हैं।

नारियल के कोयले का यह गुण है कि—१००° पर यह आर्गन क्रिप्टन और ज़ीनन का शोषण करता है, पर अधिकांश हीलियम और नेऑन बिना सोखे मुक्त रह जाता है।

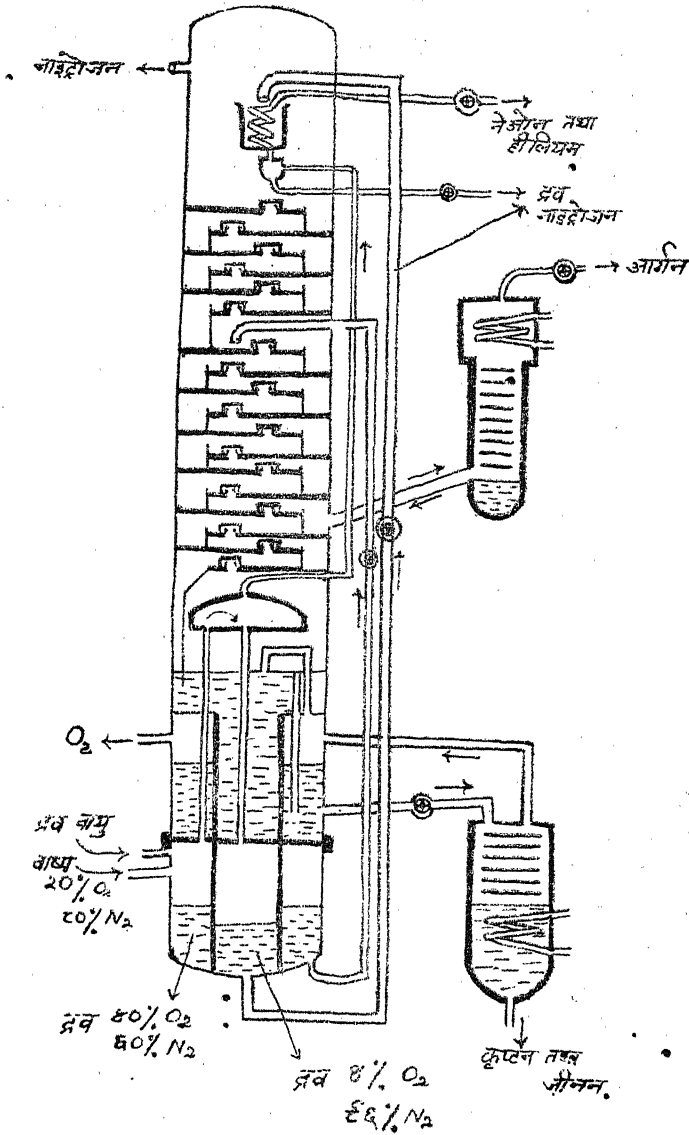
इस प्रकार जो हीलियम और नेऑन का मिश्रण प्राप्त हुआ उसे –१८०° तापक्रम के कोयले के सम्पर्क में पूर्ववत् रक्खा जाता है। ऐसा करने पर नेऑन का पूर्ण शोषण हो जाता है, पर हीलियम मुक्त रह जाता है।

वह कोयला जिसने –१००° पर आर्गन, क्रिप्टन और ज़ीनन का शोषण किया था, अब दूसरे कोयले के संपर्क में लाया जाता है जिसे द्रव वायु से ठंढा रक्खा जाता है। ऐसा करने पर आर्गन इस कोयले में अभिसृत हो कर चला आता है। इस कोयले को अब गरम करें तो शुद्ध आर्गन मिलेगा।

आर्गन अलग कर लेने पर अब क्रिप्टन और ज़ीनन कोयले में बचे। इस कोयले के तापक्रम को यदि अब बढ़ा कर- ९०° कर दें, तो अधिकांश शुद्ध क्रिप्टन पृथक् हो जाता है। कोयले में अब शेष क्रिप्टन और ज़ीनन का मिश्रण बचा। इसे अब कोयले के गोले में जिसे –१५०° तक ठंढा कर लिया हो रक्खें और इस कोयले को दूसरे कोयले के संपर्क में जिसका ताप-क्रम –१८०° हो रक्खें, तो क्रिप्टन –१८०° वाले गोले में चला जायगा, और ज़ीनन पहले गोले में बचा रहेगा। दोनों गोलों को अलग अलग गरम करने पर क्रिप्टन और ज़ीनन गैसें अलग अलग मिल जायँगी।

नीचे सारणी में इस विधि का सारांश दिया है—

द्रव वायु से निष्क्रिय गैसें प्राप्त करना—व्यापारिक मात्रा में आजकल द्रव वायु के आंशिक पृथक्करण द्वारा निष्क्रिय गैसें अलग की जाती हैं। द्रव वायु में जो तत्त्व हैं, उनके क्वथनांक क्रमशः इस प्रकार हैं—

ज़ीनन	–१०६·६°	नाइट्रोजन	–१५·७°
क्रिप्टन	–१५१·७°	नेऑन	–२४५·६२°
ऑक्सीजन	–१८२·६°	हीलियम	–२६८·८३°
आर्गन	–१८५·८४°		

चित्र १४०—हवा में से निष्क्रिय गैसें पृथक् करना

इस प्रकार हीलियम और नेऑन नाइट्रोजन से क्रमशः ७३° और ५०°

नीचे तापक्रमों पर उबलता है। अतः यदि इन तीनों के गैस मिश्रण को द्रवीभूत किया जायगा, तो अधिकांश नाइट्रोजन तो शीघ्र द्रव बन जायगा, और कुछ नाइट्रोजन, और सब नेऑन और हीलियम गैस अवस्था में रह जायँगे। इस प्रकार क्लॉड (Claude) के आंशिक स्तंभ में द्रव के ऊपर नेऑन और हीलियम एवं कुछ नाइट्रोजन का मिश्रण होगा।

इस प्रकार इस आंशिक स्तंभ में द्रव ऑक्सीजन के ऊपर ही आर्गन की गैस होगी क्योंकि ऑक्सीजन तो −१८३° के निकट द्रवीभूत हो जायगा, पर आर्गन इससे नीचे −१८६° के निकट द्रवीभूत होगा, अतः यह अभी द्रव होने से बचा रहेगा।

द्रव ऑक्सीजन में क्रिप्टन और ज़ीनन होंगे क्योंकि वे ऑक्सीजन से पहले ही द्रवीभूत हो जाते हैं (उनके क्वथनांक ऑक्सीजन के क्वथनांक से ऊँचे हैं)।

इस प्रकार हमें तीन अंश मिले—

(१) द्रव नाइट्रोजन के ऊपर कुछ नाइट्रोजन + हीलियम + नेऑन गैसावस्था में

(२) द्रव ऑक्सीजन के ऊपर आर्गन गैस + ऑक्सीजन गैस ।

(३) द्रव ऑक्सीजन में क्रिप्टन और ज़ीनन।

(क) हीलियम-नेऑन-नाइट्रोजन गैस मिश्रण को पम्प द्वारा पृथक् एक कुँडली-आकृति की नली में प्रवाहित करते हैं, और इस नली को वाष्प बन रहे द्रव नाइट्रोजन के प्रवाह में रखते हैं। यहाँ तापक्रम नाइट्रोजन के क्वथनांक से कम हो जाता है अतः गैस मिश्रण का अधिकांश नाइट्रोजन इस स्थल पर द्रवीभूत हो जाता है। जो कुछ नाइट्रोजन बच रहता है वह रासायनिक विधि से (जैसे कैलसियम कार्बाइड पर प्रवाहित करके, $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$) दूर कर लिया जाता है। अब जो गैस-मिश्रण मिला उसमें ३ आयतन नेऑन के और १ आयतन हीलियम के रहते हैं।

नेऑन और हीलियम को पृथक् करना कुछ कठिन है। इस काम के लिये द्रव हाइड्रोजन का उपयोग करते हैं। नेऑन तो इस तापक्रम पर द्रवीभूत हो जाता है, पर हीलियम रह जाता है।

(ख) अब द्रव ऑक्सीजन के ऊपर वाले मिश्रण को लेते हैं, जिसमें आर्गन और ऑक्सीजन गैसें होती हैं। इन दोनों के क्वथनांकों में केवल

३° का अन्तर है। इसलिये इनका अलग अलग करना कठिन हो जाता है। इस काम के लिये **लिंडे-आर्गन स्तंभ** (Linde argon column) का उपयोग किया गया है। कुछ कुंडलियों में द्रव नाइट्रोजन रखते हैं, और आर्गन-ऑक्सीजन गैस को कुंडली के बाहर चारों ओर प्रवाहित करते हैं। ऐसा करने पर ऑक्सीजन द्रवीभूत हो जाता है, आर्गन गैसावस्था में बाहर आ जाता है।

(ग) द्रव ऑक्सीजन में क्रिप्टन और ज़ीनन रहते हैं। इस द्रव में से धीरे-धीरे ऑक्सीजन को वाष्पीभूत होने देते हैं, ऐसा करने पर द्रव में ऑक्सीजन की सापेक्ष सान्द्रता कम और क्रिप्टन-ज़ीनन की सान्द्रता बढ़ने लगती है।

क्रिप्टन और ज़ीनन के क्वथनांकों में ४५° का अन्तर है, ऑक्सीजन और क्रिप्टन के बीच भी ३०° का अन्तर है। अतः अब आंशिक पृथक्करण द्वारा आंशिक स्तम्भ में तीनों को आसानी से अलग कर लेते हैं।

हीलियम, He

इसकी खोज का इतिहास आरंभ में दिया जा चुका है जहां यह उल्लेख किया गया है कि १८६८ में किस प्रकार सूर्य के वर्णमंडल में इसका पता चला और क्लीवाइट खनिज से रैमज़े और ट्रैवर्स ने किस प्रकार गरम करके इसे प्राप्त किया।

यह भी कहा जा चुका है कि अधिकांश रेडियम-धर्मा तत्त्व विभाजित होते समय ऐलफा कण देते हैं, जिनके कारण यूरेनियम और थोरियम खनिजों में हीलियम पाया जाता है। क्लीवाइट या मोनेज़ाइट खनिजों को शून्य में ज़ोरों से गरम करने पर यह शोषित हीलियम गैस निकल आती है। बहुत से गरम पानी के चश्मों में से निकली गैसों में भी ५ प्रतिशत के लगभग हीलियम गैस पायी जाती है। संयुक्त राज्य अमेरिका में जिस **प्राकृतिक गैस** का उपयोग जलाने के काम में होता है, उसमें हीलियम गैस काफ़ी मात्रा में होती है। कहा जाता है कि प्रतिवर्ष १॥ लाख घनफुट हीलियम गैस प्राकृतिक गैस के जलाने में व्यर्थ चली जाती है। इस प्राकृतिक गैस में ०.६ प्रतिशत हीलियम होता है, ६७% हाइड्रोकार्बन और ३०% नाइट्रोजन होते हैं। इस मिश्रण को द्रवीभूत करके आंशिक पृथक्करण द्वारा हीलियम प्राप्त कर लेते हैं।

हीलियम गैस नीरंग, निःस्वाद, और निर्गन्ध गैस है। यह एक-परमाणुक है (स$_द$ / स$_अ$ = १·६५२)। इसका क्वथनांक ४·३° A (−२६८·७°) है। द्रव हीलियम को वेग से उड़ाने पर ठोस हीलियम प्राप्त होता है। जैसे हाइड्रोजन ऑर्थो और पैरा के भेद से दो प्रकार का है, उसी प्रकार हीलियम भी हीलियम-प्रथम (He-I) और हीलियम-द्वितीय (He-II) दो प्रकार का पाया जाता है। यह हीलियम-द्वितीय अपने गुणों में विचित्र है।

हीलियम हलका तत्त्व है,—इस बात में हाइड्रोजन के बाद इसी की गिनती है। इसमें यह अच्छाई है कि यह जलता नहीं, अतः इसका उपयोग गुब्बारों या हवाई विमानों में किया जाता है। इसमें हाइड्रोजन की अपेक्षा यह और अच्छा गुण है कि गुब्बारों के थैलों में से निकल कर उतनी शीघ्र नहीं भागता कि जितनी कि हाइड्रोजन।

द्रव हीलियम सबसे पहिले १९०७ में केमरलिंग ओन्स (Kamerlingh Onnes) ने प्राप्त किया था। द्रव का घनत्व ०·१२२ है। इसका पृष्ठतल लगभग चौरस होता है, अर्थात् पृष्ठ तन्यता इसकी बहुत कम है। ०·८२° A पर इसकी विद्युत् चालकता शून्य है। हीलियम के रश्मिचित्र में D_3 रेखा ५८७·६ उल्लेखनीय है। प्लूकर नली में इसकी आभा ७ मि० मी० पर पीली, २ मि० मी० पर हरी है।

नेओन, Ne

रैमज़े और ट्रैवर्स ने इसकी सन् १८९८ में खोज की। यह भी नीरंग, निःस्वाद, और नीरंग गैस है। इसके तीन समस्थानिक २०, २१ और २२ हैं। उबलते हुए हाइड्रोजन के क्वथनांक पर यह द्रवीभूत होता है।

नेओन के रश्मिचित्र में नारंगी और लाल रंग की रेखायें होती हैं। नेओन का उपयोग नेओन-दीप बनाने में किया जाता है। इन दीपों का उपयोग विज्ञापनों के संकेतों के काम में होता है। ये लैम्प १०-२० फ़ुट लम्बी काँच की नलियाँ होती हैं, जिनके दोनों सिरों पर विद्युत्-द्वार (एलेक्ट्रोड) होते हैं। इन नलियों पर १० मि० मी० पारे के दाब पर नेओन गैस भरी होती है। १००० वोल्ट पर विद्युत् विसर्ग प्रवाहित करने पर ये सुन्दर नारंगी-लाल रंग की आभा देती हैं। यदि नेओन दीप में थोड़ी सी पारे की भाप और कुछ आर्गन भी नेओन के साथ मिला दिया जाय, तो दीप की आभा सुन्दर

नीले रंग की होगी। नेत्र्योन और हीलियम के मिश्रण की आभा सुनहरे रंग की होती है। नेत्र्योन दीप की नलियों के काँच यदि रंगीन लिए जायँ तो आभायें अन्य रंगों की भी प्राप्त हो सकती हैं।

आर्गन, A

आर्गन की खोज का इतिहास पहले लिखा जा चुका है। "वायुमंडल से प्राप्त आर्गन" को द्रवीभूत करके यदि इसका आंशिक पृथक्करण करें तो शुद्ध आर्गन मिल सकता है। यह भी नीरंग, निःस्वाद और निर्गन्ध गैस है। आर्गन का परमाणुभार ३६·६४ पोटैसियम के परमाणुभार (३६·१) से अधिक है, फिर भी इसको संविभाग में पोटैसियम से पूर्व स्थान मिली है। इसके दो समस्थानिक ४० और ३६ परमाणुभार के भी ज्ञात हैं।

यह नाइट्रोजन और ऑक्सीजन की अपेक्षा पानी में अधिक विलेय है। इसका द्रवणांक –१८७·६° और क्वथनांक १८६·१° है। आर्गन के हाइड्रेटों का उल्लेख अध्याय के आरम्भ में किया जा चुका है।

आर्गन का उपयोग धातु-तत्व वाले विद्युत् दीपों में किया जाता है।

आर्गन विद्युत् विसर्ग में नारंगी रंग की आभा देता है। इसके रश्मि-चित्र में उल्लेखनीय रेखायें ६६६५·६, ७०५६·४ (लाल); ६०३४·८ (पीला); ५६१०, ४६०२ (हरा); और ४२०० (कासनी) हैं।

क्रिप्टन, Kr और ज़ीनन, Xe

क्रिप्टन भी नीरंग, निस्स्वाद, निर्गन्ध गैस है। इसका परमाणुभार ८६·७ है, पर इसके समस्थानिक अनेक भारों के (७८ से ८६ तक) पाये जाते हैं। क्रिप्टन आसानी से द्रवीभूत हो जाता है। द्रव क्रिप्टन का क्वथनांक –१५१° है, और हिमांक –१५७° है।

ज़ीनन का वाष्प घनत्व ६५·३५ और परमाणुभार १३१·३ है। १२४ से १३६ तक के इसके ६ समस्थानिक ज्ञात हैं। यह क्रिप्टन की अपेक्षा और अधिक आसानी से द्रवीभूत होता है। द्रव का क्वथनांक –१०६° है। ठोस ज़ीनन का द्रवणांक –११२° है।

क्रिप्टन पीत-हरे रंग की विद्युत्-आभा देता है, पर विसर्ग के अनुसार ज़ीनन हरे या नीले रंग की आभा देता है।

रेडन (Rn), रेडियम इमेनेशन या निटन (Nt)

यह हवा में से प्राप्त गैस नहीं है। यह रेडियम के विभाजन से प्राप्त होता है। रेडियम बहुत धीरे धीरे विभाजित होता है। १५८० वर्ष में जाकर रेडियम आधा विभक्त हो पाता है पर निटन ३.७८ दिन में ही विभक्त होकर आधा रह जाता है। अतः यह स्पष्ट है कि संसार में प्राप्त थोड़े से रेडियम से कितना रेडन या निटन प्राप्त हो सकता है। १ ग्राम रेडियम से १ दिन में ४ घन मिलीमीटर (लगभग ०.००४ मिली ग्राम) निटन प्राप्त करने के लिये रेडियम लवणको पानी में घोलते हैं। रेडियम के विभाजन से निटन और साथ ही साथ कुछ ऑक्सीजन और नाइट्रोजन भी मिलते हैं। इनको कुंडली की आकृति की नलियों में प्रवाहित करके यदि द्रव वायु को ठंडा करें तो निटन द्रवीभूत हो जाता है।

अब तक ०.१०० मिलीग्राम से अधिक शुद्ध निटन नहीं प्राप्त किया जा सका। रैमज़े की ही यह प्रयोगकुशलता थी कि वह अति सूक्ष्म तुला पर इसका घनत्व ठीक ठीक निकालने में समर्थ हुआ। उसकी यह तुला ०.००००२ मिलीग्राम तक की त्रुटि ठीक बता सकती थी। निटन का घनत्व १११.५ निकला जिसके आधार पर परमाणुभार २२३ निश्चित हुआ। सिद्धान्ततः इसका परमाणुभार रेडियम के परमाणुभार और हीलियम का अन्तर होना चाहिए अर्थात् २२५.९—४.० = २२१.९।

निटन का रश्मिचित्र भी लिया गया है। इसका क्वथनांक −६२° है और हिमांक—७१°। इसके तीन समस्थानिक ज्ञात हैं, जो रेडियम से, थोरियम–X और ऐक्टीनियम से क्रमशः प्राप्त होते हैं।

प्रश्न

१. मैंडलीफ के आवर्त्त संविभाग में शून्य समूह की विवेचना करो।

२. हीलियम और आर्गन की खोज का इतिहास दो।

३. द्रव वायु से आर्गन और अन्य दुष्प्राप्य गैसें किस प्रकार पृथक् की जाती हैं?

४. कैसे सिद्ध करोगे कि शून्य समूह की गैसें "एक-परमाणुक" हैं? इनका परमाणुभार कैसे निकालते हैं?

५. क्या हीलियम के कुछ यौगिक ज्ञात हैं?

६. नेओन के क्या उपयोग हैं?

७. शून्य समूह के तत्वों का ऋणाणु उपक्रम दो।

अनुक्रमणिका